Diss Caen 1960

Pierre Raoul

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547014_0018

N° d'ordre : 42

T H E S E S

Présentées
à la Faculté des Sciences
de l'Université de CAEN

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

Pierre RAOUL

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès-sciences

1ère Thèse - Contribution à l'étude des dithiole-1,2 ones-3 et des dithiole-1,2 thiones-3.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté : Le benzyne.

Soutenues le 29 Juin 1960

JURY - M. N.LOZAC'H, Doyen, Président
M. J.VIALLE, Examinateur
M. R.ROMANET, Examinateur.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1959-1960

PERSONNEL DE LA FACULTE

MM.	LOZAC'H	Doyen - Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur - Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	LE ROUX	Professeur (Physique Appliquée)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	REY	Professeur sans chaire (Zoologie)
	PHAM	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	MONIER	Professeur sans chaire (Minéralogie)
	GIACOMO	Professeur sans chaire (Physique)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	CONIA	Professeur sans chaire (Chimie)
MM.	GRAFF	Maître de Conférences (Chimie)
	ROMANET	Maître de Conférences (Chimie)
	PAREYN	Maître de Conférences (Géologie)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	DELLOUE	Maître de Conférences (Physique)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de Conférences (Mathématiques)
	THUREAU	Maître de Conférences (Electronique)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Professeur
J. VIALLE

A ma famille.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie de l'Université de Caen sous la direction de M. le Professeur J. VIALLE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour ses conseils et pour le soin qu'il a pris de mon éducation de chimiste.

Ma gratitude s'adresse à M. le Doyen N. LOZAC'H pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette étude.

J'exprime mes remerciements à M. le Professeur R. ROMANET qui a bien voulu m'autoriser à faire déterminer dans son service, des spectres U.V. et de R.M.N. Je tiens à remercier M. B. BRAILLON pour son amicale collaboration.

Je remercie enfin tous mes camarades et le personnel des différents services pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée.

Je voudrais également remercier le Centre National de la Recherche Scientifique qui, par son aide matérielle, m'a permis de réaliser cette étude.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

Synthèse progressive de dithiole-1,2 thiones-3 3
Résultats obtenus 8
Partie expérimentale
A - Modes opératoires généraux 9
B - Détails expérimentaux particuliers 13

DEUXIEME PARTIE :

Action du soufre sur quelques esters cinnamiques substitués 30
Résultats obtenus 33
Partie expérimentale
A - Modes opératoires généraux 36
B - Détails expérimentaux particuliers 37

CONCLUSION GENERALE 45

ANNEXE :

1 - Spectres d'absorption de quelques dithiolones dans l'U.V. 46

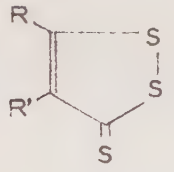
2 - Spectres d'absorption de quelques dithiolones dans l'infra-rouge 54

3 - Spectres de R.M.N. de trois dithiolones 55

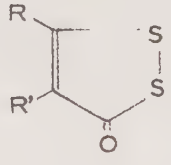
BIBLIOGRAPHIE, INDEX.

INTRODUCTION

L'action du soufre sur l'anéthole vers 200° conduit à la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (I, R=p-CH_3O-C_6H_4, R'= H), dont la structure est établie depuis une dizaine d'années (13, 28, 29). L'étude de ce composé est à l'origine des recherches systématiques effectuées depuis sur des dérivés analogues. Ces travaux ont conduit en particulier à découvrir un assez grand nombre de méthodes permettant de préparer les corps de cette famille. Une bibliographie récente de cette question est donnée par N. LOZAC'H (44), et nous rappellerons seulement les principales :



I



II

1°) Action du soufre en présence d'une base organique sur des hydrocarbures benzéniques substitués par un groupe isopropyle (24).

2°) Action du soufre vers 200° sur des composés éthyléniques (42, 45, 63, 66).

3°) Action du pentasulfure de phosphore ou d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur divers composés oxygénés, en particulier sur les esters β-cétoniques (39, 66, 67), sur les cétones aliphatiques ou aromatiques (40), sur les saccharines (49) et sur les aryl-1 dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 (68).

Les méthodes précédentes présentent l'avantage d'être particulièrement simples. Elles permettent d'obtenir les dithiolethiones en une seule étape à partir de matières premières facilement accessibles. Le rendement n'est pas toujours bon, mais cet inconvénient est compensé par la simplicité avec laquelle le produit recherché peut être isolé d'un mélange complexe par formation d'un dérivé d'addition avec le chlorure mercurique, régénéré, puis purifié par chromatographie.

On connaît aujourd'hui environ 140 dithiolethiones dont certaines ont été préparées par plusieurs des procédés précédents, et on doit considérer que la structure (I) est établie avec une bonne certitude. Elle a d'ailleurs été dans certains cas, par exemple pour la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3, confirmée par dégradation (43). Toutefois, aucun des modes de préparation précédents ne constitue à lui seul une synthèse démonstrative permettant d'établir la structure (I) à partir de celle du composé de départ.

Nous avons étudié une méthode de synthèse progressive des dithiole-1,2 thiones-3, au cours de laquelle les trois atomes de soufre sont introduits successivement. Nous avons en général isolé et caractérisé les produits intermédiaires et en particulier les dithiole-1,2 ones-3 (II). Ces dernières sont moins bien connues que les dithiole-1,2 thiones-3. La littérature n'en cite que 14. Nous avons essayé de généraliser une méthode simple de préparation de ces composés qui avait permis à E. BAUMANN et E. FROMM (5) de préparer la phényl-5 dithiole-1,2 one-3 par action du soufre sur le cinnamate d'éthyle. Nous avons en particulier étudié la structure des composés obtenus par action du soufre sur des esters cinnamiques substitués dans la chaîne latérale en α de la fonction ester.

L'exposé qui suit comporte deux parties :

I - Synthèse progressive de dithiole-1,2 thiones-3.

II - Action du soufre sur quelques esters cinnamiques substitués.

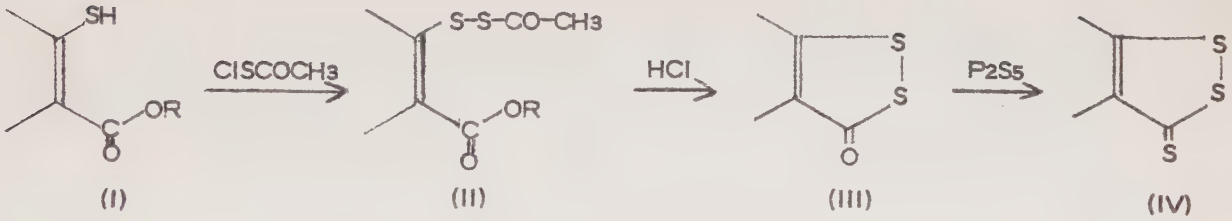
* *

*

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE PROGRESSIVE DE DITHIOLE-1,2 THIONES-3

La méthode de synthèse utilisée est résumée dans le schéma suivant :



(I) (II) (III) (IV)

Le produit de départ (I) est un ester aromatique sulfhydrilé en ortho lorsque l'on veut obtenir une dithiolethione à cycle aromatique condensé, un ester β-thiocétonique réagissant sous sa forme ènethiolique dans les autres cas. Par action du chlorosulfure d'acétyle on passe à un disulfure (II) comportant le groupe acétylbithio, qui sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec est cyclisé en dithiole-1,2 one-3 (III). On passe enfin à la dithiole-1,2 thione-3 (IV) en transformant le carbonyle en thiocarbonyle à l'aide du pentasulfure de phosphore.

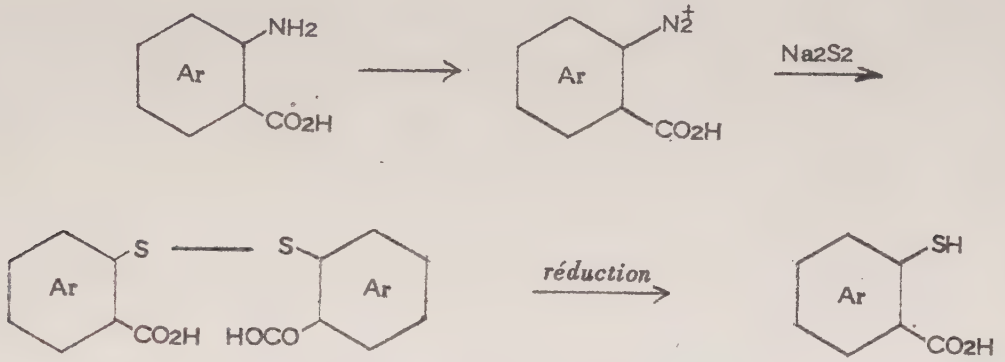
Voici quelques indications générales sur la préparation et les propriétés des quatre types de composés intervenant au cours de cette synthèse.

1 - PRODUITS DE DEPART (I)

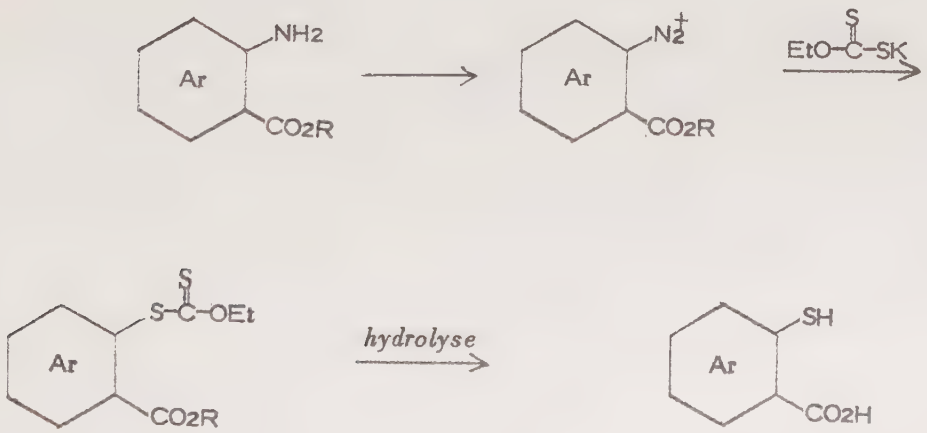
1.1. Esters aromatiques sulfhydrilés en ortho.

Ils sont obtenus par estérification des acides aromatiques correspondants que l'on peut préparer avec un bon rendement, par l'une des deux méthodes suivantes :

- Par diazotation d'un acide aromatique aminé en ortho, puis action du disulfure de sodium, on obtient un acide 0,0'-bithiodiarène carboxylique que l'on réduit.



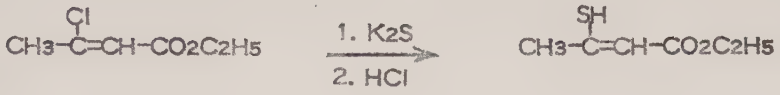
- Par diazotation d'un ester aromatique aminé en ortho, puis action d'éthylxanthogénate de potassium, on obtient un éthylxanthogénate d'aryle que l'on hydrolyse.



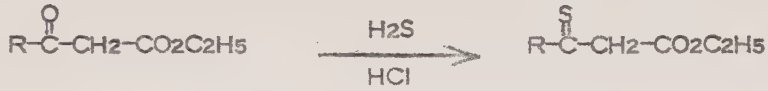
1.2. Esters β-thiocétoniques.

1.21 - Préparations.

La première méthode décrite est due à H. SCHEIBLER et W. BUBE (58). Le thioacétylacétate d'éthyle est préparé par action du sulfure de potassium sur le β-chlorocrotonate d'éthyle. Le rendement obtenu est de 30 °/₀ environ.



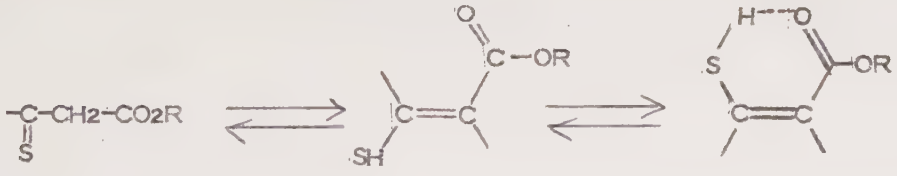
S.K. MITRA a préparé quelques esters β-thiocétoniques en série aliphatique (52, 53) en partant des esters β-cétoniques qu'il traite par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique. Les rendements sont de l'ordre de 80 °/₀.



On peut les purifier par l'intermédiaire de leur sel de plomb, qui, traité par l'acide chlorhydrique ou l'hydrogène sulfuré les régénère. Il est parfois possible de les distiller, mais dès que leur masse moléculaire augmente (thiobenzoyle acétate d'éthyle et ses dérivés de substitution) ils se décomposent partiellement par chauffage ; on préfère alors les chromatographier sur trisilicate de magnésium, l'alumine les décomposant.

1.22 - Propriétés.

Les esters β-thiocétoniques sont en équilibre sous plusieurs formes tautomères : une forme thiocétonique et deux formes ènethioliques cis et trans.



Les spectres infra-rouges de ces composés présentent 3 bandes d'absorption distinctes dans la zone des carbonyles.

Z. REYES et R.M. SILVERSTEIN (57) l'ont montré pour le thiobenzoylacétate d'éthyle, le p-nitro et le p-éthoxythiobenzoylacétate d'éthyle ; nous avons obtenu le même effet pour le cyclopentanethione-2 carboxylate d'éthyle.

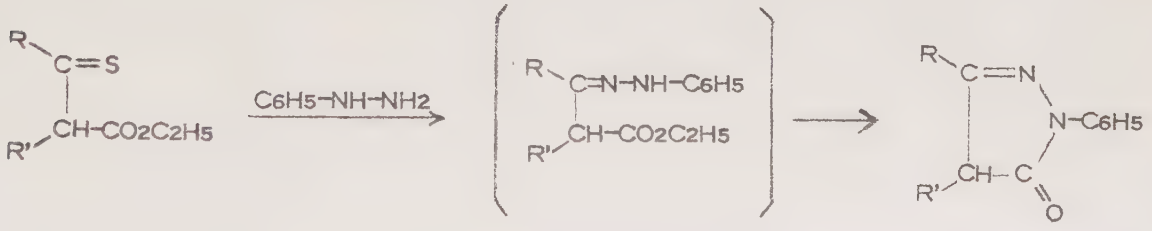
L'équilibre, entre les formes thione et thiol a été étudié à différentes températures en dosant le pourcentage de forme thiol; on constate que ce pourcentage diminue lorsque la température augmente (54).

La coloration de ces produits varie avec le déplacement de cet équilibre, la forme thione est rose ou bleue, et la forme thiol incolore. Un ester β-thiocétonique incolore à froid se colore par chauffage. Nous avons observé ce changement de coloration sur le cyclopentanethione-2 carboxylate d'éthyle qui, rose après distillation, devenait incolore en moins d'une semaine à la température du laboratoire.

Cet équilibre permet d'interpréter les propriétés chimiques de ces composés.

L'existence des formes thiol est en accord avec la formation de sels métalliques, la décoloration d'une solution alcoolique d'iode, la formation de thioéthers par action des halogénures d'alkyle sur leur dérivé sodé. Cette dernière réaction les différencie en outre des esters β-cétoniques qui s'alkylent sur le carbone.

L'existence d'une forme thione explique l'action des réactifs du carbonyle. La phénylhydrazine par exemple donne une pyrazolone (53).



2 - ESTERS ACETYLBITHIO-3 ACRYLIQUES, ACETYLBITHIO-2 CYCLENE-1 CARBOXYLIQUES OU ACETYLBITHIO-2 ARENE CARBOXYLIQUES (II).

L'introduction du deuxième atome de soufre est réalisé par l'intermédiaire du chlorosulfure d'acétyle CH_3COSCl décrit récemment par H. BOHME et M. CLEMENT (8). Il permet d'introduire facilement le radical -S-$COCH_3$ dans les molécules possédant un hydro-

gène acide, la fonction thiol donne un disulfure contenant le groupe acétylbithio : $CH_3CO-S-S-$. Le rendement de cette opération est généralement très bon (80 °/₀).

2.1 - Préparation du chlorosulfure d'acétyle.

On l'obtient à partir du sulfure de diacétyle par action, soit du chlore (8), soit du chlorure de sulfuryle (9) vers -15°. C'est une huile jaune, peu stable.

Au début de ce travail nous avons essayé d'obtenir le sulfure de diacétyle en suivant une méthode décrite sommairement par H.W. GOUBEAUD (30) : absorption de la quantité calculée d'hydrogène sulfuré par l'anhydride acétique en présence de pyridine.

$$2(CH_3-CO)_2O + H_2S \xrightarrow{pyridine} 2\,CH_3CO_2H + CH_3-CO-S-CO-CH_3$$

La séparation par distillation du sulfure de diacétyle formé est difficile. Elle nécessite,ainsi que l'ont précisé par la suite H. BOHME, H.W. GOUBEAUD et H.D. STACHEL (9) l'emploi d'une colonne à distiller efficace (6-7 mm de diamètre, 100 à 150 cm de long, remplissage avec de petits anneaux de verre). Le rendement est d'après ces auteurs de 95 °/₀.

Nous avons préféré utiliser une préparation en deux étapes. On traite d'abord l'anhydride acétique par l'hydrogène sulfuré en présence de soude, ce qui permet d'obtenir l'acide thioacétique (22). Cet acide est facilement séparé de l'acide acétique par distillation. On le condense ensuite sur le chlorure d'acétyle (10). Le rendement de chaque étape est de l'ordre de 80 °/₀.

$$(CH_3-CO)_2O + H_2S \xrightarrow{NaOH} CH_3-CO_2H + CH_3-COSH$$

$$CH_3-COSH + CH_3-COCl \longrightarrow CH_3-CO-S-CO-CH_3 + HCl$$

2.2 - Propriétés de ces disulfures.

Les disulfures que nous avons préparés sont en général des corps cristallisés blancs à bas point de fusion. Certains sont sensibles à la chaleur et un chauffage prolongé les transforme en huile incristallisable.

Dans quelques cas, nous n'avons pas pu les obtenir sous forme solide, et tous les essais de distillation sous vide poussé ont échoué. Nous avons alors poursuivi la synthèse avec le produit brut lavé simplement à l'éther de pétrole.

3 - DITHIOLE-1,2 ONES-3 (III).

3.1 - Cyclisation des disulfures précédents.

Elle a été effectuée par passage d'acide chlorhydrique sec dans leurs solutions alcooliques, à l'ébullition. Les rendements sont excellents (80 °/$_o$) pour les dithiolones comportant un cycle aromatique condensé ou un substituant aromatique en 5. Ils sont moins bons dans les autres cas, le disulfure redonnant partiellement l'ester β-thiocétonique (I). Nous avons pu isoler ce produit secondaire dans quatre cas. Il a été chaque fois caractérisé par son spectre infra-rouge.

3.2 - Propriétés.

Toutes les dithiolones préparées sont, soit des liquides jaune clair, soit des solides cristallisés dont la couleur varie du blanc au jaune.

Ce sont des composés remarquablement stables en milieu acide et qui sont décomposés en milieu basique.

4 - DITHIOLE-1,2 THIONES-3(IV).

Le troisième atome de soufre est introduit par action du pentasulfure de phosphore sur les dithiolones. Cette réaction qui s'effectue avec un bon rendement a déjà été utilisée par E.W. McCLELLAND, L.A. WARREN et J.H. JACKSON pour obtenir la benzodithiole-1,2 thione-3 (19). Elle a permis également d'obtenir la phényl-5, la thiényl-2',5, la furyl-2',5, la p-diméthylaminophényl-5 (12) et la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (47).

Elles sont très résistantes en milieu acide et détruites en milieu basique.

RESULTATS OBTENUS

La méthode que nous proposons permet d'obtenir les dithiolethiones substituées en 5, en 4 et 5 et à cycle condensé.

Nous n'avons pas pu l'utiliser pour préparer les dithiole-

thiones substituées seulement en 4. Ceci est dû au fait que nous ne sommes pas parvenus à obtenir les esters β-thioaldéhydiques.

Nous décrivons dans la partie expérimentale la synthèse des quatorze composés suivants :

1 - méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3,
2 - diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3,
3 - phényl-5 dithiole-1,2 thione-3,
4 - (chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3,
5 - (méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3,
6 - (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3,
7 - méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3,
8 - éthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3,
9 - diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3,
10 - dihydro-5,6 4H-cyclopentadithiole-1,2 thione-3,
11 - tétrahydrobenzodithiole-1,2 thione-3,
12 - benzodithiole-1,2 thione-3,
13 - méthyl-5 benzodithiole-1,2 thione-3,
14 - dichloro-5,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au microscope de KOFLER.

L'éther de pétrole utilisé pour les chromatographies et les cristallisations distille entre 40 et 60°.

A - MODES OPERATOIRES GENERAUX.

CHLOROSULFURE D'ACETYLE.

Nous l'avons préparé en trois étapes à partir de l'anhydride acétique.

1. Préparation de l'acide thioacétique (22).

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec dans de l'anhydride acétique contenant des traces de soude en poudre. La réaction a lieu en maintenant la température à 55° grâce à un dispositif de régulation automatique.

Par distillation à travers une colonne à remplissage (30 cm de longueur et 1,5 cm de diamètre) munie d'une tête permettant de régler le taux de reflux, on obtient l'acide thioacétique légèrement coloré en jaune; Eb = 88-89°, Rdt = 70 °/₀.

2. Préparation du sulfure de diacétyle (10).

On ajoute un excès de chlorure d'acétyle fraîchement distillé, à l'acide thioacétique. La réaction est assez vive pour provoquer l'ébullition du milieu. On chauffe à reflux pendant quatre heures.

Par distillation sous vide avec une colonne de Vigreux de 30 cm de long, on obtient le sulfure de diacétyle : liquide rose, fortement lacrymogène; Eb_{14} = 50-53°, Rdt = 90 °/₀.

3. Préparation du chlorosulfure d'acétyle (30).

Nous avons utilisé un ballon de 1 l à 3 cols, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brôme et d'un régrigérant.

L'appareillage, les réactifs et le solvant utilisés doivent être absolument secs ; l'ampoule et le réfrigérant sont protégés par un tube à chlorure de calcium.

3.1 - Réaction.

On place dans le ballon 71 g, (0,6 mol.g.) de sulfure de diacétyle en solution dans 150 cm³ de tétrachlorure de carbone. On refroidit à -15° environ et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant bien, une solution de 43 g de chlore dans 250 cm³ de tétrachlorure de carbone. Cette opération demande environ deux heures, pendant lesquelles on doit maintenir la température voisine de -15°.

$$(CH_3\text{-}CO)_2S + Cl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}COSCl + CH_3\text{-}COCl$$

3.2 - Distillation.

La solution obtenue est concentrée sous vide en ayant soin

d'éviter toute entrée d'humidité. Le résidu est fractionné en plongeant le récepteur dans un bain d'eau glacée. On recueille ainsi le chlorosulfure d'acétyle ; c'est une huile jaune, que l'on doit conserver à l'abri de l'humidité. En pratique on l'utilise immédiatement après sa préparation : Eb_{15} = 35-37°, Rdt = 33 g (50 °/o).

MODE OPERATOIRE GENERAL I

Passage des esters β-cétoniques aux esters β-thiocétoniques, d'après MITRA (52)

On prépare une solution de 50 g d'ester β-cétonique dans 200 cm³ d'alcool éthylique absolu préalablement saturé à 0° par de l'acide chlorhydrique sec. On la traite pendant 15 heures par un courant d'hydrogène sulfuré séché sur chlorure de calcium, en maintenant la température à 5-10°. A la fin de la réaction, la solution, devenue rouge ou bleue suivant les cas, est versée sur de la glace pilée; l'huile qui se sépare est extraite à l'éther, la solution éthérée lavée au bicarbonate de sodium puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et après évaporation de l'éther on obtient l'ester β-thiocétonique brut sous forme d'une huile colorée.

On le purifie par l'intermédiaire de son sel de plomb. Pour cela, on dissout l'huile obtenue dans environ trois fois son volume d'alcool éthylique, on refroidit cette solution vers 5-10°, puis on lui ajoute, lentement et sous bonne agitation, de l'hydroxyde de plomb fraîchement préparé. Le sel de plomb de l'ester β-thiocétonique précipite (solide jaune). On le filtre, le lave à l'alcool puis l'essore. On régénère l'ester β-thiocétonique en décomposant son sel de plomb par l'acide chlorhydrique dilué ou par l'hydrogène sulfuré. L'opération est réalisée à 0° et nécessite une bonne agitation.

Le corps organique libéré est extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et enfin concentrée. Le résidu est éventuellement distillé.

MODE OPERATOIRE GENERAL II

Condensation du chlorosulfure d'acétyle sur les esters β-thiocétoniques ou les esters aromatiques sulfhydrilés en ortho.

On prépare une solution de 0,05 mol.g. d'ester dans 50 cm³ d'éther anhydre. Après l'avoir refroidie à 0°, on lui ajoute peu à peu et en agitant une solution également refroidie de 6,6 g (0,06 mol.g.) de chlorosulfure d'acétyle dans 50 cm³ d'éther

anhydre. Le mélange réactionnel prend une teinte jaune clair. Après une heure de repos en flacon fermé, à la température ordinaire, on lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther sous vide, on obtient le produit cherché qui, en général, cristallise.

MODE OPERATOIRE GENERAL III

Cyclisation des esters acétylbithio-3 acryliques, acétylbithio-2 cyclène-1 carboxyliques ou acétylbithio-2 arènecarboxyliques en dithiole-1,2 ones-3

On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution bouillante de 3 g d'ester dans 150 cm³ d'alcool méthylique : une teinte jaune apparaît rapidement. Au bout d'une demi-heure, on arrête le passage du gaz chlorhydrique. Le chauffage à reflux est maintenu pendant une heure environ puis on verse la solution, devenue jaune d'or, sur de la glace pilée. Il se sépare, selon les cas, un solide ou une huile jaune clair. La purification du produit brut est décrite par la suite dans chaque cas particulier.

MODE OPERATOIRE GENERAL IV

Passage de la dithiole-1,2 one-3 à la dithiole-1,2 thione-3.

On dissout 1 g de dithiolone dans 50 cm³ de xylène sec, on ajoute 3 g de pentasulfure de phosphore technique pulvérisé et on chauffe à l'ébullition pendant 30 mn. La solution devient rapidement rouge foncé.

Après refroidissement, on décante la solution xylénique. Il reste dans le ballon un résidu solide noir qui est extrait au xylène bouillant. Les solutions xyléniques sont réunies puis étendues à 200 cm³ environ avec de l'éther ; il se forme un léger précipité qui est filtré. Le filtrat est lavé avec une solution de soude à 2 %, à l'eau salée jusqu'à neutralité, puis séché sommairement sur sulfate de sodium. Après filtration, on précipite la dithiolethione par addition d'une solution saturée de chlorure mercurique dans l'acétone. Le précipité jaune formé est filtré, lavé à l'éther, puis essoré. On régénère la dithiolethione en décomposant le précipité précédent par une solution saturée de sulfure de sodium. L'opération est réalisée dans une ampoule à décanter, en présence de benzène qui dissout le produit sulfuré cherché. Lorsque la phase solide a disparu, on sépare le couche benzénique. On la lave à la soude diluée, à l'eau salée jusqu'à neutralité, on sèche puis évapore le benzène, la dithiolethione cristallise.

B - DETAILS EXPERIMENTAUX PARTICULIERS.

1. METHYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

1.1 - Thioacétylacétate d'éthyle (Mode opératoire I).

A partir de l'acétylacétate du commerce. C'est une huile rouge (52) : Eb_{15} = 75°. Rdt = 72 °/₀.

1.2 - Acétylbithio-3 crotonate d'éthyle (Mode opératoire II).

Après évaporation de l'éther sous vide, on obtient un solide enrobé d'une huile jaune; trois lavages à l'éther de pétrole et 2 cristallisations dans un mélange éther de pétrole-éther nous ont donné des cristaux blancs.

F = 48°. Rdt = 40 °/₀.

Analyse $C_8H_{12}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	43,61	H	5,49
	Tr. :		43,65		5,42.

Si l'on évapore la solution éthérée au bain-marie, on obtient une huile épaisse incristallisable et indistillable qui est d'ailleurs utilisable pour l'opération suivante sans modification sensible du rendement.

1.3 - Méthyl-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Après précipitation par la glace, on obtient une huile jaune qui est extraite à l'éther, la solution éthérée est lavée puis séchée sur sulfate de sodium, l'huile obtenue par évaporation de l'éther est rectifiée : en tête passe du thioacétylacétate d'éthyle puis un liquide jaune : $Eb_{0,3}$ = 58-60°. Une deuxième distillation donne une huile jaune cristallisant en aiguilles lorsqu'on la refroidit vers -20°.

$Eb_{0,05}$ = 50-51. n_D^{23} = 1,633. Rdt = 20 °/₀.

Analyse $C_4H_4OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	36,34	H	3,05
	Tr. :		36,96		3,13.

1.4 - Méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

On obtient des cristaux jaunes fondant à 34° et ne donnant aucune dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon préparé par sulfuration de l'acétylacétate d'éthyle, selon L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H (42).

Ce composé avait été précédemment obtenu par cracking du sulfure et du disulfure de n-butyle (73) et sulfuration de la butanone-2 (40).

2. DIMETHYL-4,5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

2.1 - Thioacétyl-2 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir de l'acétyl-2 propionate d'éthyle (25) : Eb_{13}= 70°, Rdt = 78 °/₀.

L'ester β-thiocétonique est une huile rouge purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb, puis distillée (53): Eb_{12}= 95°, Rdt = 15 °/₀.

Le faible rendement obtenu provient de la décomposition partielle du sel de plomb au cours de la purification de l'ester β-thiocétonique. En effet, peu après sa formation, ce sel qui est jaune devient rapidement noir. Nous n'avons jamais pu empêcher ce phénomène malgré de nombreux essais (atmosphère exempte d'hydrogène sulfuré ou température voisine de -5°). Nous n'avons jamais retrouvé cet inconvénient avec les autres esters β-thiocétoniques.

2.2 - Acétylbithio-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle (Mode opératoire II).

Malgré de nombreux essais nous ne sommes pas parvenus à obtenir un dérivé cristallisé. Nous avons toujours obtenu une huile indistillable. Elle a été utilisée brute pour l'opération suivante.

2.3 - Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Après précipitation par la glace, on obtient une huile jaune qui est extraite à l'éther, la solution éthérée est lavée et séchée sur sulfate de sodium. On évapore l'éther puis rectifie le résidu ; en tête distille du thioacétyl-2 propionate d'éthyle, puis une huile jaune: $Eb_{0,2}$= 65-75°. Une nouvelle rectification de cette seconde fraction donne la dithiolone cherchée : c'est un liquide épais jaune.

$Eb_{0,05}$= 57-58°. n_D^{23} = 1,617. Rdt = 17 °/₀.

Analyse $C_5H_6OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	41,06	H 4,13
	Tr. :		40,96	3,94.

2.4 - Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV)

Nous avons obtenu des cristaux oranges après deux cristallisations dans l'alcool.

F = 97°. Rdt = 75 °/₀.

Analyse $C_5H_6S_3$:	Calc. °/₀ :	C	37,00	H	3,73
	Tr. :		37,00		3,65.

Ce composé avait été préparé par d'autres voies : sulfuration de la méthyl-3 butanone-2 (40), du méthyl-2 oxo-3 butanal (38), du méthyl-2 butadiène-1,3 (13), du méthyl-2 butène-2 (15), cracking en présence de soufre des disulfures d'amyle et d'isoamyle (73).

3. PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

3.1 - Thiobenzoylacétate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du benzoylacétate d'éthyle (64) : $Eb_{1,3}$=160-166°. Rdt = 64 °/₀. C'est une huile violette purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb. Elle se décompose partiellement, par distillation sous un vide de 0,05 mm de mercure.

Un essai de distillation rapide nous a donné un échantillon dont l'analyse correspond à peu près aux valeurs attendues.

$Eb_{0,05}$ = 97°. Rdt = 43 °/₀.

Analyse $C_{11}H_{12}O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	63,43	H	5,81
	Tr. :		64,95		6,00.

Ce composé a été décrit récemment par Z. REYES et R.M. SILVERSTEIN (57) qui donnent comme point d'ébullition : $Eb_{0,7}$ = 102°. Leur méthode de préparation est identique à la nôtre, mais leur distillation est effectuée en atmosphère d'azote ce qui diminuerait un peu la décomposition du produit. Leur rendement est de 55 °/₀.

3.2 - Acétylbithio-3 phényl-3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II).

On part de thiobenzoylacétate d'éthyle purifié simplement par l'intermédiaire de son sel de plomb. On obtient des cristaux blancs après cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 77°. Rdt = 82 °/₀.

Analyse $C_{13}H_{14}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	55,29	H	5,00
	Tr. :		55,31		5,11.

3.3 - Phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Le produit brut est purifié par chromatographie sur alumine (éluant : éther de pétrole) et cristallisation dans l'éther de pétrole. On obtient des cristaux blancs.

F = 118°. Rdt = 80 °/₀.

Analyse $C_9H_6OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	55,64	H	3,11
	Tr. :		55,66		2,98.

Ce composé avait été obtenu par oxydation de la dithiole-1,2 thione-3 correspondante (70) et par action du soufre sur le cinnamate d'éthyle (5). Il était décrit comme un solide jaune.

3.4 - Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV)

Nous avons obtenu des cristaux orangés purifiés par chromatographie sur alumine (éluant : éther de pétrole) et cristallisation dans l'alcool.

F = 127°. Rdt = 83 °/₀.

Analyse $C_9H_6S_3$:	Calc. °/₀ :	C	51,39	H	2,87
	Tr. :		51,43		2,98.

Ce composé avait été préparé par une méthode analogue en traitant la phényl-5 dithiole-1,2 one-3 par le pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone, à reflux pendant 7 heures (11). D'autres auteurs l'ont également obtenu par des méthodes différentes : sulfuration du benzoylacétate d'éthyle (42), de l'allylbenzène ou du propénylbenzène (13, 70) et de la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 (68).

4. (CHLORO-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

4.1 - (Chloro-4 phényl)-3 thioxo-3 propionate d'éthyle.
(Mode opératoire I).

Préparé à partir du (chloro-4 phényl)-3 oxo-3 propionate d'éthyle (72) : $Eb_{0,2}$ = 115°, F = 38°, Rdt = 34 °/₀.

C'est une huile violette indistillable et incristallisable, purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb. Rdt = 44 °/₀.

4.2 - Acétylbithio-3 (chloro-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle
(Mode opératoire II).

Aiguilles blanches obtenues par cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 70°. Rdt = 72 °/₀.

Analyse $C_{13}H_{13}O_3S_2Cl$:	Calc. °/₀ :	C	49,28	H	4,13
	Tr. :		49,44		4,02.

4.3 - (Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III)

Aiguilles blanches purifiées par chromatographie sur alumine (éluant : éther de pétrole), et cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 96°. Rdt = 81 °/₀.

Analyse $C_9H_5OS_2Cl$:	Calc. °/₀ :	C	47,26	H	2,20
	Tr. :		47,34		2,21.

4.4 - (Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Aiguilles rouges après chromotographie sur alumine (éluant : éther de pétrole) et cristallisation dans le benzène puis l'alcool.

F = 136°. Rdt = 85 °/₀.

Analyse $C_9H_5S_3Cl$:	Calc. °/₀ :	C	44,16	H	2,06
	Tr. :		44,58		2,12.

Ce composé avait été préparé par sulfuration de la (chloro-4 phényl)-1 propanone-1 (41) et de la dimercapto-3,3 (chloro-4 phényl)-1 propène-2 one-1 (68).

5. (METHYL-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

5.1 - (Méthyl-4 phényl)-3 thioxo-3 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du (méthyl-4 phényl)-3 oxo-3 propionate d'éthyle. Cet ester β-cétonique a été obtenu par éthoxycarbonylation de la p-méthylacétophénone sodée ; ce procédé avait été utilisé pour d'autres ester β-cétoniques (72) : Eb_1 = 132-133°, Rdt = 31 °/₀. La littérature indique Eb_{30} = 170° pour le même produit préparé par une autre voie (17).

Après purification par son sel de plomb, l'ester β-thiocétonique se présente sous forme d'huile rouge foncé, indistillable et incristallisable. Rdt = 41 °/₀.

5.2 - Acétylbithio-3 (méthyl-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II).

C'est une huile jaune incristallisable et indistillable que nous avons utilisée telle quelle pour la cyclisation.

5.3 - (Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III)

Aiguilles blanches, après purification par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisations dans le méthanol.

F = 105°. Rdt = 76 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	57,66	H	3,87
	Tr. :		57,76		3,66.

5.4 - (Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Cristaux jaunes après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisations dans le benzène et l'éther de pétrole.

F = 118°. Rdt = 80 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8S_3$:	Calc. °/₀ :	C	53,53	H	3,59
	Tr. :		53,70		3,51.

Ce corps avait été préparé par sulfuration de la p-méthylpropiophénone (40), du (méthyl-4 phényl)-3 oxo-3 propanal (38) et de la dimercapto-3,3 (méthyl-4 phényl)-1 propène-2 one-1 (68).

6. (METHOXY-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

6.1 - (Méthoxy-4 phényl)-3 thioxo-3 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du (méthoxy-4 phényl)-3 oxo-3 propionate d'éthyle (71) : $Eb_{0,1}$ = 143-146°, Rdt = 54 °/₀.

C'est une huile rouge sombre indistillable et incristallisable. Son sel de plomb a permis de la purifier. Rdt = 22 °/₀.

6.2 - Acétylbithio-3 (méthoxy-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II).

L'huile obtenue n'a pu être cristallisée ou purifiée par distillation, aussi nous l'avons utilisée telle quelle pour la cyclisation.

6.3 - (Méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Cristaux jaunes purifiés par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisation dans l'alcool.

F = 118°. Rdt = 27 °/o par rapport à l'ester β-thiocétonique de départ.

Analyse $C_{10}H_8O_2S_2$:	Calc. °/o :	C	53,54	H	3,59
	Tr. :		53,64		3,53.

Cette dithiolone avait été obtenue par action du soufre à 250° sur le paraméthoxycinnamate d'éthyle (47) et par oxydation ménagée de la dithiolethione correspondante (43).

6.4 - (Méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Cristaux bruns après cristallisations dans l'alcool et le mélange éther-éther de pétrole.
F = 108°. Rdt = 54 °/o.

Son spectre infra-rouge est identique à celui du composé obtenu par sulfuration de l'anéthole (13, 28, 29). Ce composé avait été préparé suivant le même procédé (47) et par sulfuration du (méthoxy-4 phényl)-3 oxo-3 propionate d'éthyle (37) et de la dimercapto-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1 (68).

7. METHYL-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

7.1 - Méthyl-2 phényl-3 thioxo-3 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du méthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle. Cet ester β-cétonique a été obtenu suivant la méthode indiquée par B. DORSCH et S.M. McELVAIN (20) car l'alkylation du benzoylacétate d'éthyle (31) peut conduire à un produit souillé par l'ester de départ. $Eb_{0,2}$ = 98-99°. n^{D}_{18} = 1,511. Rdt = 20 °/o à partir du propionitrile.

L'ester β-thiocétonique obtenu est une huile violette indistillable et incristallisable. Nous l'avons purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb.

L'échantillon analysé a été chromatographié 2 fois sur trisilicate de magnésium dans l'éther de pétrole, (l'alumine ordinaire, neutre ou acide décomposant ces produits). Rdt = 30 °/o.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2S$: Calc. °/₀ : C 64,83 H 6,34
Tr. : 63,42 6,11.

7.2 - Acétylbithio-3 méthyl-2 phényl-3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II).

Nous avons obtenu une huile jaune pâle incristallisable et indistillable. Un échantillon de cette huile a été purifié par agitation dans un peu d'éther de pétrole, puis maintenue sous vide pendant plusieurs heures avant analyse.

Analyse $C_{14}H_{16}O_3S_2$: Calc. °/₀ : C 56,73 H 5,44
Tr. : 56,62 5,38.

7.3 - Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III)

Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisations dans l'alcool éthylique, on obtient des aiguilles jaune clair.

F = 55°. Rdt = 33 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8OS_2$: Calc. °/₀ : C 57,66 H 3,87
Tr. : 57,67 3,79.

7.4 - Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Cristaux jaune orangé après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisations dans l'alcool méthylique.

F = 104°. Rdt = 74 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8S_3$: Calc. °/₀ : C 53,53 H 3,59
Tr. : 53,62 3,69.

Cette dithiolethione avait été obtenue par sulfuration du méthyl-2 phényl-1 propène (70), du méthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle (42) et de la méthyl-2 phényl-1 propanone-1 (40).

8. ETHYL-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

8.1 - Ethyl-2 phényl-3 thioxo-3 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir de l'éthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle. Cet ester β-cétonique a été obtenu suivant la méthode

indiquée par B. DORSCH et McELVAIN (20), l'alkylation du benzoyl-acétate d'éthyle pouvant donner un produit impur (6). $Eb_{0,1}$ = 105-106°. n_{17}^{D} = 1,509. Rdt = 17 °/₀ à partir du butyronitrile.

L'ester β-thiocétonique obtenu est une huile bleu foncé indistillable et incristallisable ; nous l'avons purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb, puis chromatographiée 2 fois sur trisilicate de magnésium (éluant : éther de pétrole). Rdt = 15 °/₀.

Analyse $C_{13}H_{16}O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	66,06	H	6,82
	Tr. :		66,04		6,52.

8.2 - Acétylbithio-3 éthyl-2 phényl-3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II)

C'est une huile jaune pâle ; l'échantillon analysé a été lavé par agitation dans l'éther de pétrole, puis maintenu sous vide pendant plusieurs heures.

Analyse $C_{15}H_{18}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	58,03	H	5,84
	Tr. :		59,06		5,97.

8.3 - Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III)

Cristaux jaune très pâle après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 85°. Rdt = 20 °/₀.

Analyse $C_{11}H_{10}OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	59,42	H	4,53
	Tr. :		59,45		4,50.

8.4 - Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV)

Cristaux rouge orangé purifiés par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisation dans le méthanol.

F = 59°. Rdt = 65 °/₀.

Analyse $C_{11}H_{10}S_3$:	Calc. °/₀ :	C	55,42	H	4,22
	Tr. :		55,39		4,53.

Cette dithiolethione avait été obtenue par sulfuration de l'éthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle (39).

9. DIPHENYL-4,5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

9.1 - Diphényl-2,3 thioxo-3 propionate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du diphényl-2,3 oxo-3 propionate d'éthyle (32) : F = 90°, Rdt = 45 °/₀.

L'ester β-cétonique de départ étant peu soluble dans l'alcool éthylique, nous avons dû ajouter un peu de benzène afin d'obtenir une solution pendant le passage de l'hydrogène sulfuré.

N'ayant pu isoler le sel de plomb de l'ester β-thiocétonique, nous avons purifié ce dernier par 3 chromatographies successives sur trisilicate de magnésium dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons obtenu des cristaux jaune pâle qui, par fusion, donnent une huile violette.
Cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 87-89°. Rdt = 25 °/₀.

Analyse $C_{17}H_{16}O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	71,78	H	5,67
	Tr. :		71,31		5,82.

9.2 - Acétylbithio-3 diphényl-2,3 acrylate d'éthyle (Mode opératoire II).

Nous avons obtenu une huile jaune incristallisable et indistillable.

9.3 - Diphényl-4,5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Cristaux jaune pâle après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisation dans le méthanol.

F = 117°. Rdt = 20 °/₀.

Analyse $C_{15}H_{10}OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	66,63	H	3,73
	Tr. :		66,67		3,72.

9.4 - Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Aiguilles rouge orangé après cristallisation dans le benzène. F = 159°. Rdt = 75 °/₀.

Son spectre infra-rouge est identique à celui obtenu pour l'échantillon préparé à partir de l' α-phénylcinnamate de méthyle décrit dans la 2ème partir de cet exposé. Ce composé avait

été obtenu par sulfuration du diphényl-1,2 propène-1 (47) et de la diphényl-1,2 propanone-1 (40).

10. DIHYDRO-5,6 4H-CYCLOPENTADITHIOLE-1,2 THIONE-3.

10.1 - Cyclopentanethione-2 carboxylate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir de l'ester de DIECKMANN (55): Eb_{15} = 110°, Rdt = 74 °/₀.

C'est un liquide rose lorsqu'il est fraîchement distillé mais dont la coloration disparaît au bout de quelques jours (18). Eb_{13} = 114°. Rdt = 68 °/₀.

Par condensation avec le dinitro-2,4 chlorobenzène selon la méthode décrite pour caractériser les mercaptans (69), on obtient des cristaux jaunes, purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique : F = 118°.

Analyse $C_{14}H_{14}O_6N_2S$:	Calc. °/₀ :	C	49,69	H	4,17
	Tr.		49,60		4,30.

10.2 - Acétylbithio-2 cyclopentène-1 carboxylate d'éthyle (Mode opératoire II).

C'est un solide blanc très sensible à l'action de la chaleur. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se transforme en une huile incristallisable. L'échantillon pour analyse a été purifié par 3 cristallisations dans un mélange éther-éther de pétrole. Pour éviter toute élévation de température, on commence par dissoudre le produit à purifier dans le minimum d'éther, à la température ambiante ; on ajoute ensuite un peu d'éther de pétrole. En laissant la solution au réfrigérateur pendant quelques heures, on obtient des cristaux blancs.

F = 46°. Rdt = 56 °/₀.

Analyse $C_{10}H_{14}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	48,75	H	5,72
	Tr.		48,65		5,67.

10.3 - Dihydro-5,6 4H-cyclopentadithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Le produit brut est une huile jaune que l'on extrait à l'éther, lave puis sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther on distille le résidu; en tête passe du cyclopentanethione-2 carboxylate d'éthyle, identifié par son dérivé cristallisé avec le dini-

tro-2,4 chlorobenzène et par son spectre infra-rouge ; dès que commence à passer une huile jaune (vers 98°/0,4 mm), on arrête la distillation ; le résidu restant dans le ballon se solidifie. Il est repris par l'alcool éthylique et après trois cristallisations dans le même solvant on obtient des aiguilles jaune pâle.

F = 69°. Rdt = 9 °/₀.

Analyse $C_6H_6OS_2$: Calc. °/₀ : C 45,54 H 3,82
Tr. : 45,40 3,78.

10.4 - Dihydro-5,6 4H-cyclopentadithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Cristaux violets, F = 119° après cristallisation dans l'alcool.

Ce composé avait déjà été décrit par L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H (42).

11. TETRAHYDROBENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3.

11.1 - Cyclohexanethione-2 carboxylate d'éthyle (Mode opératoire I).

Préparé à partir du cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle (61) : Eb_{15} = 117°. Rdt = 53 °/₀.
C'est une huile rouge purifiée par l'intermédiaire de son sel de plomb puis distillation (18). Eb_{12} = 136-138°. Rdt = 63 °/₀.

11.2 - Acétylbithio-2 cyclohexène-1 carboxylate d'éthyle (Mode opératoire II).

Par évaporation sous vide de la solution éthérée, on obtient des cristaux blancs enrobés d'une huile jaune. Après 3 lavages à l'éther de pétrole et une cristallisation dans le mélange éther-éther de pétrole, ce corps se présente sous forme d'aiguilles blanches.

F = 69°. Rdt = 68 °/₀.

Analyse $C_{11}H_{16}O_3S_2$: Calc. °/₀ : C 50,74 H 6,19
Tr. : 50,61 6,11.

11.3 - Tétrahydrobenzodithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

L'huile obtenue après précipitation par l'eau glacée est reprise par l'éther ; la solution éthérée est lavée, séchée puis

concentrée. Par distillation du résidu sous vide on obtient 2 fractions. En tête passe du cyclohexanethione-2 carboxylate d'éthyle, identifié par son spectre infra-rouge et son point d'ébullition sous 12 mm. La seconde fraction est la dithiolone cherchée : huile jaune.

$Eb_{0,05}$ = 109°. n_D^{23} = 1,628. Rdt = 30 °/₀.

Analyse $C_7H_8OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	48,80	H	4,68
	Tr. :		48,82		4,68.

11.4 - Tétrahydrobenzodithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Cristaux jaune orangé après cristallisation dans l'alcool.

F = 102°. Rdt = 75 °/₀.

Analyse $C_7H_8S_3$:	Calc. °/₀ :	C	44,64	H	4,28
	Tr. :		44,70		4,25.

Ce composé avait déjà été décrit par L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H (42).

12. BENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3.

12.1 - Mercapto-2 benzoate de méthyle.

Obtenu à partir de l'acide mercapto-2 benzoïque (1) : F = 163°. Rdt = 65 °/₀.

On chauffe à reflux pendant 5 h une solution de cet acide dans l'alcool méthylique en présence de gaz chlorhydrique sec (27) : Eb_{13} = 133-134°. n_D^{20} = 1,592. Rdt = 75 °/₀.

12.2 - Acétylbithio-2 benzoate de méthyle (Mode opératoire II).

Par évaporation de l'éther on obtient une huile qui cristallise par refroidissement. Après 2 lavages avec un peu d'éther de pétrole et une cristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches.

F = 52°. Rdt = 82 °/₀.

Analyse $C_{10}H_{10}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	49,56	H	4,16
	Tr. :		49,47		4,16.

12.3 - Benzodithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Le produit brut est un solide jaune citron qui est lavé à l'eau sur filtre jusqu'à neutralité du filtrat, essoré et séché dans un dessicateur à vide. On le purifie par chromatographie

sur alumine dans l'éther de pétrole, on obtient ainsi des aiguilles jaune clair que l'on cristallise dans l'alcool.

F = 77°. Rdt = 95 °/₀.

Analyse $C_7H_4OS_2$:	Calc.°/₀ :	C	49,97	H	2,39
	Tr. :		49,92		2,51.

Ce produit avait été obtenue par S. SMILES et E.W.McCLELLAND (62).

12.4 - Benzodithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Le produit brut est purifié par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole puis cristallisé dans l'alcool : aiguilles rouges.

F = 95°. Rdt = 83 °/₀.

Analyse $C_7H_4S_3$:	Calc. °/₀ :	C	45,62	H	2,18
	Tr. :		45,68		2,11.

Ce composé avait été préparé suivant la même méthode par E.W. McCLELLAND, L.A. WARREN et J.H. JACKSON (19). A. MANESSIER le premier l'avait obtenu avec un faible rendement, en sulfurant la saccharine par le pentasulfure de phosphore (49).

13. METHYL-5 BENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3.

13.1 - Mercapto-2 méthyl-5 benzoate de méthyle.

La préparation de cet acide à partir des produits commerciaux est assez longue. Nous avons utilisé les réactions suivantes :

13.11 - On prépare la méthyl-5 isatine à partir de la p-toluidine par l'intermédiaire de l'isonitrosoacétotoluidine que l'on traite par l'acide sulfurique concentré (50). C'est un solide rouge : F = 187°. Rdt = 70 °/₀.

13.12 - Par oxydation en milieu alcalin (eau oxygénée), on passe à l'acide amino-2 méthyl-5 benzoïque (51) ; c'est un solide jaune clair : F = 175°. Rdt = 90 °/₀.

13.13 - L'acide mercapto-2 méthyl-5 benzoïque (48) est préparé à partir du précédent en utilisant la méthode décrite par (1) pour l'acide mercapto-2 benzoïque ; c'est un solide de couleur crème : F = 155-157°. Rdt = 70 °/₀.

13.14 - On l'estérifie ensuite en le chauffant pendant 5 h à reflux en solution dans l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique gazeux sec.

L'ester est un solide blanc purifié par distillation et cristallisation dans le méthanol (48) : $Eb_{0,5}$ = 85-87°. F = 61-62°. Rdt = 60 °/₀.

13.2 - Acétylbithio-2 méthyl-5 benzoate de méthyle (Mode opératoire II).

Aiguilles blanches après trois cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 65°. Rdt = 86 °/₀.

Analyse $C_{11}H_{12}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	51,53	H	4,71
	Tr. :		51,62		4,78.

13.3 - Méthyl-5 benzodithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III).

Le produit brut obtenu après précipitation par la glace est lavé sur filtre jusqu'à neutralité du filtrat, essoré et séché au dessicateur. Après purification par chromatographie dans l'éther de pétrole, puis cristallisation dans l'éther de pétrole on obtient des aiguilles jaune clair.

F = 77°. Rdt = 88 °/₀.

Analyse $C_8H_6OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	52,71	H	3,31
	Tr. :		52,79		3,43.

13.4 - Méthyl-5 benzoditiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Aiguilles orangées purifiées par cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 95°. Rdt = 72 °/₀.

Analyse $C_8H_6S_3$:	Calc. °/₀ :	C	48,44	H	3,04
	Tr. :		48,39		3,15.

14. DICHLORO-5,7 BENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3.

14.1 - Dichloro-3,5 mercapto-2 benzoate de méthyle.

Nous l'avons préparé à partir de l'acide amino-2 benzoïque par les réactions suivantes :

14.11 - L'acide dichloro-3,5 anthranilique a été obtenu d'après (3). Solide de couleur beige. F = 223-225°, Rdt = 41 °/₀.

14.12 - Le dichloro-3,5 anthranilate de méthyle a été préparé par estérification de l'acide (26). Solide blanc, F = 63-64°, Eb_{13} = 168-170°, Rdt = 60 °/₀.

14.13 - Pour obtenir l'acide dichloro-3,5 mercapto-2 benzoïque (65) nous avons fait réagir l'éthylxanthogénate de potassium sur le sel de diazonium du dichloro-3,5 anthranilate de méthyle puis hydrolysé l'éthylxanthogénate obtenu. Solide jaune : F = 205-209°, Rdt = 70 °/₀.

14.14 - Le dichloro-3,5 mercapto-2 benzoate de méthyle, préparé par estérification dans un courant de gaz chlorhydrique sec, est un solide blanc après purification par sublimations et cristallisations dans l'alcool méthylique.

F = 79°. Rdt = 55 °/₀.

Analyse $C_8H_6O_2SCl_2$:	Calc. °/₀ :	C	40,52	H	2,55
	Tr. :		40,39		2,62.

14.2 - Acétylbithio-2 dichloro-3,5 benzoate de méthyle (Mode opératoire II).

Après évaporation de l'éther, on obtient un solide vert pâle très soluble dans l'alcool éthylique. Par chauffage dans ce solvant, il se transforme rapidement en un composé peu soluble dans l'alcool éthylique, même à l'ébullition.

Par cristallisation dans un mélange chloroforme-alcool éthylique, on obtient des aiguilles vert pâle, F = 136-137°.

Les résultats de l'analyse ne correspondent pas à la formule du composé attendu : $C_{10}H_8O_3S_2Cl_2$, ils sont par contre en bon accord avec les valeurs calculées pour l'O,O'-bithiobis (dichloro-4,6 benzoate de méthyle).

Analyse $C_{16}H_{10}O_4S_2Cl_4$:	Calc. °/₀ :	C	40,69	H	2,13
	Tr. :		40,89		2,29.

Un autre échantillon d'acétylbithio-2 dichloro-3,5 benzoate de méthyle a été purifié en évitant toute élévation de température. Pour cela, on évapore sous vide la solution éthérée obtenue par le mode opératoire II. Le produit brut est un solide blanc jaunâtre, enrobé d'une huile jaune. On le lave 2 fois à l'éther de pétrole puis avec 5 cm³ d'éther. Le solide essoré est ensuite dissous dans de l'éther et la solution obtenue est concentrée

sous vide jusqu'à apparition des premiers cristaux. On laisse revenir à la température ordinaire puis on ajoute un peu d'éther de pétrole. Après une nuit au réfrigérateur, on obtient des cristaux légèrement jaunes.

F = 62°. Rdt = 71 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8O_3S_2Cl_2$:	Calc. °/₀ :	C	38,59	H	2,58
	Tr. :		38,59		2,49.

14.3 - Dichloro-5,7 benzodithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire III)

Le solide brut jaune clair obtenu est purifié par chromatographie sur alumine (éluant : éther de pétrole). Après 2 cristallisations dans l'éther de pétrole et une cristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient des cristaux jaune pâle se subliment vers 90° au microscope de Kofler.

F = 114°. Rdt = 76 °/₀.

Analyse $C_7H_2OS_2Cl_2$:	Calc. °/₀ :	C	35,45	H	0,85
	Tr. :		35,33		0,84.

14.4 - Dichloro-5,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire IV).

Après deux cristallisations dans le benzène et une cristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu des aiguilles rouges qui se subliment vers 110° au microscope de Kofler.

F = 174°. Rdt = 80 °/₀.

Analyse $C_7H_2S_3Cl_2$:	Calc. °/₀ :	C	33,20	H	0,79
	Tr. :		33,45		0,86.

*

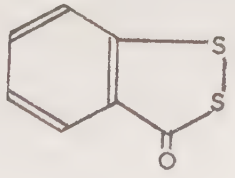
* *

DEUXIEME PARTIE

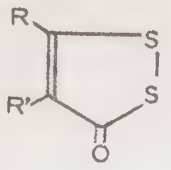
ACTION DU SOUFRE SUR QUELQUES ESTERS CINNAMIQUES SUBSTITUES

Dans la première partie nous avons décrit un certain nombre de dithiole-1,2 ones-3. On ne connait que peu d'exemples de ces dernières qui ont été beaucoup moins étudiées que les dithiole-1,2 thiones-3. La littérature antérieure à ce travail en cite seulement 14.

La benzodithiole-1,2 one-3 (I) a été préparée par McCLELLAND et ses élèves de plusieurs façons ; nous citerons par exemple l'action de l'hydrogène sulfuré (62) ou de l'éthanethiol (33) sur une solution d'acide thiosalicylique dans l'acide sulfurique.



(I)



(II)

D'autres dithiolones de formule générale (II) ont été obtenues par l'une des méthodes suivantes :

1°) Action du soufre vers 250° sur un ester acrylique substitué (méthode a).

2°) Oxydation ménagée de la dithiolethione correspondante par le permanganate de potassium en milieu acétonique, ou l'acétate mercurique en milieu acétique (méthode b).

3°) Action du chlore sur une dithiolethione en solution acétique, puis hydrolyse du dichloro-3,3 dithiole obtenu (méthode c).

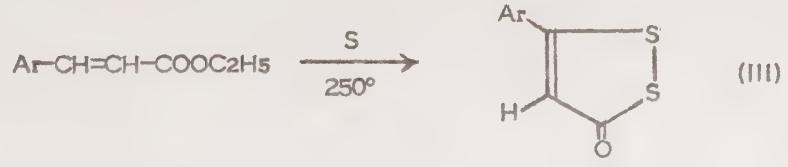
Le tableau présenté ci-dessous rassemble les références bibliographiques correspondantes :

DITHIOLE-1,2 ONES-3 (II)

R en 5	R' en 4	Méthode (Référence).
Phényle	H	a (5) b (70)
Méthoxy-4 phényle	H	a (47) b (43)
Thiényle-2	H	a (12)
Furyle-2	H	a (12)
Diméthylamino-4 phényle	H	a (12)
Diméthoxy-3,4 phényle	H	b (43)
Méthoxy-2 phényle	méthyle	b (56)
Méthoxy-2 méthyl-4 phényl	méthyle	b (56)
Diméthyl-4,5 thiényle-2	méthyle	b (46)
Terbutyle	méthyle	c (63)
Néopentyle	H	c (63)

Signalons enfin, que par déméthylation de la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 one-3 par le chlorhydrate de pyridine à 200°, on obtient la p-hydroxyphényl-5 dithiole-1,2 one-3 qui peut être acétylée en p-acétoxyphényl-5 dithiole-1,2 one-3 (59).

La première des trois méthodes permet d'obtenir aisément les dithiolones substituées en 5 par un radical aromatique (III).

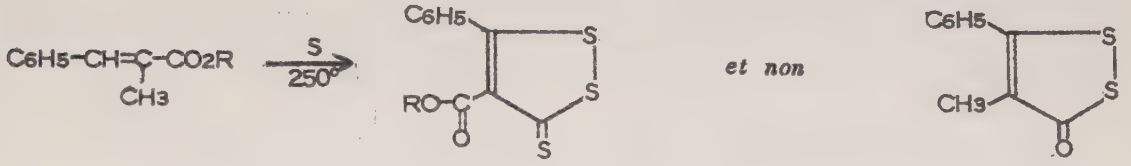


(III)

Elle nous a permis de préparer la (chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 et la (méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3.

En faisant réagir de même le soufre sur un cinnamate substitué dans la chaîne latérale en α de la fonction ester, on pouvait espérer préparer des dithiolones substituées en 4 et 5.

Cette possibilité avait été envisagée par N. LOZAC'H et Y. MOLLIER (45) et par B. BOTTCHER et F. BAUER (12) ; les réactions qu'ils ont étudiées n'ont pas donné les dithiolones attendues. En traitant par le soufre l' α-méthylcinnamate de méthyle, N. LOZAC'H et Y. MOLLIER ont obtenu la méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IV a). B. BOTTCHER et F. BAUER ont utilisé l' α-méthylcinnamate d'éthyle, et n'ont isolé qu'un produit liquide qu'ils considèrent comme l'éthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IV b).

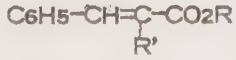


(IV) a, R=CH3 (V)

b, R=C2H5

Ces résultats montrent que la formation de dithiolone n'est pas la seule réaction possible dans le cas d'esters cinnamiques substitués en α du carbonyle.

Nous nous sommes proposés de déterminer dans quelle mesure la nature du radical introduit dans cette position, détermine la structure du produit obtenu. Nous avons étudié l'action du soufre à une température de 250° environ sur des esters du type VI,



(VI)

dans lesquels R est un radical éthyle ou méthyle et R' l'un des radicaux suivants : méthyle, éthyle, phényle, méthoxycarbonyle et éthoxycarbonyle.

RESULTATS OBTENUS -

1 - Action du soufre sur l' α -méthylcinnamate de méthyle ou d'éthyle.

La dithiolone attendue est la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (V) préparée dans la première partie de ce travail.

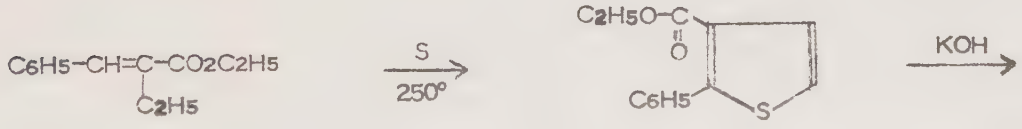
Nous avons traité par le soufre l' α -méthylcinnamate de méthyle selon les indications de N. LOZAC'H et Y. MOLLIER (45) et par chromatographie sur alumine nous n'avons isolé que la méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IV a).

De même à partir de l' α-méthylcinnamate d'éthyle, nous avons obtenu exclusivement l'éthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IV b) ; ce composé décrit par B. BOTTCHER et F. BAUER (12) comme un liquide, a été obtenu à l'état cristallisé (F = 59°).

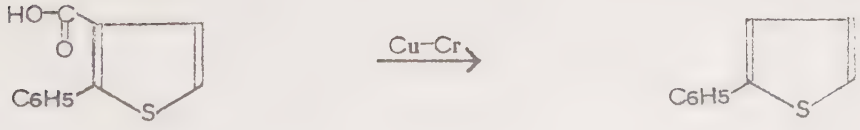
2 - Action du soufre sur l' α-éthylcinnamate d'éthyle.

L'éthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 attendue, que nous avons préparée par synthèse dans la première partie de ce travail, n'a pas été isolée.

Nous avons obtenu un produit brut qui par distillation conduit au (phényl-2 thiényl)-3 carboxylate d'éthyle (VII). Sa structure a été démontrée en décarboxylant l'acide correspondant (VIII) par le chromite de cuivre : on obtient le phényl-2 thiophène (IX) avec un rendement de 70 °/₀.



(VII)



(VIII) (IX)

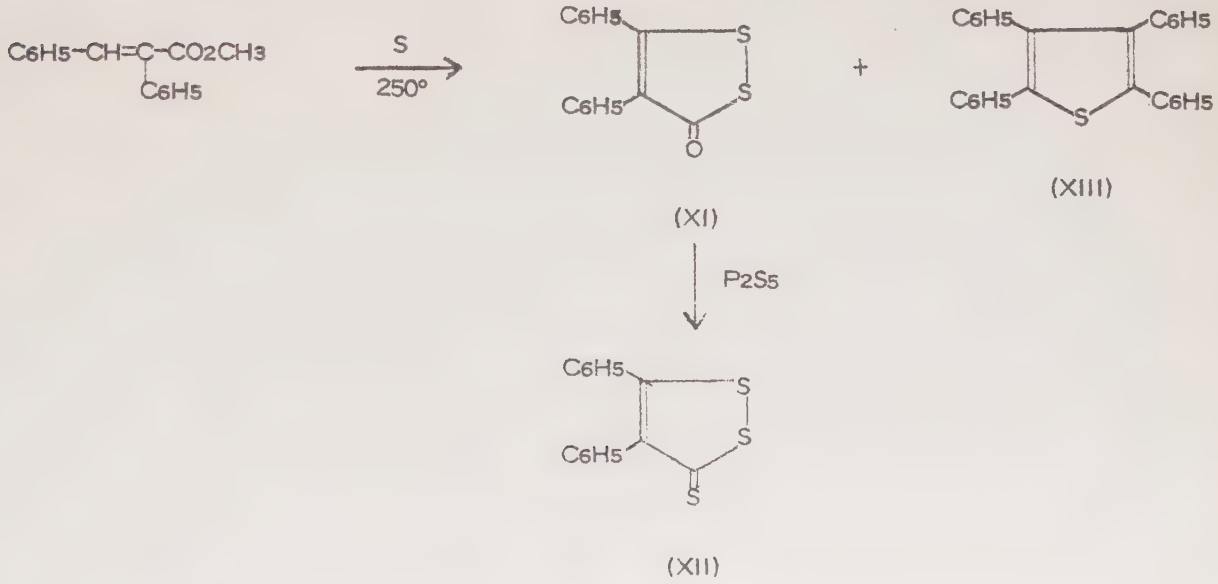
Par action du nickel de Raney, le même acide (VIII) est désulfuré et réduit en acide benzyl-2 butyrique (X), caractérisé par son anilide (F = 90°).

(X)

3 - Action du soufre sur l' α-phénylcinnamate de méthyle.

Nous avons obtenu la diphényl-4,5 dithiole-1,2 one-3 (XI) qui, traitée par le pentasulfure de phosphore conduit à la diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (XII) déjà décrite.

Nous avons isolé, en outre, une certaine quantité de tétraphénylthiophène (XIII).



(XIII)

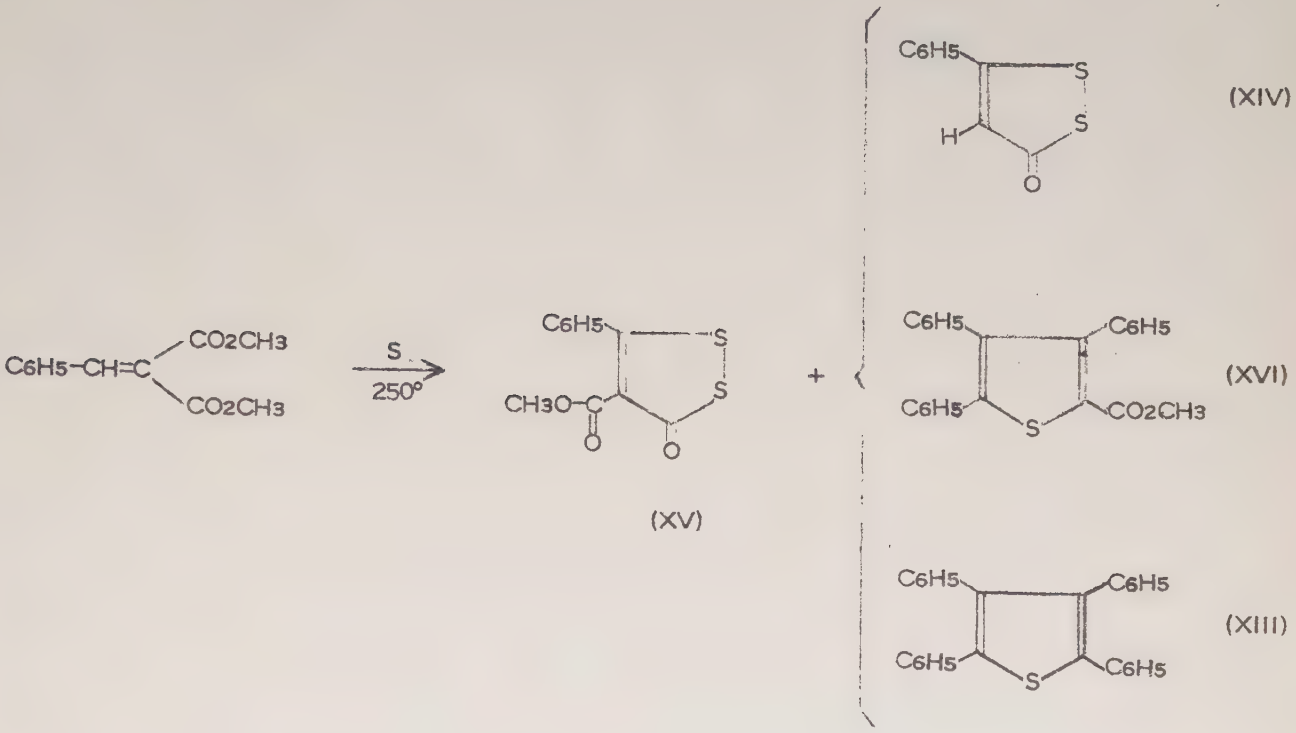
(XII)

4 - Action du soufre sur le benzalmalonate de méthyle.

Nous n'avons pu obtenir de résultats reproductibles.

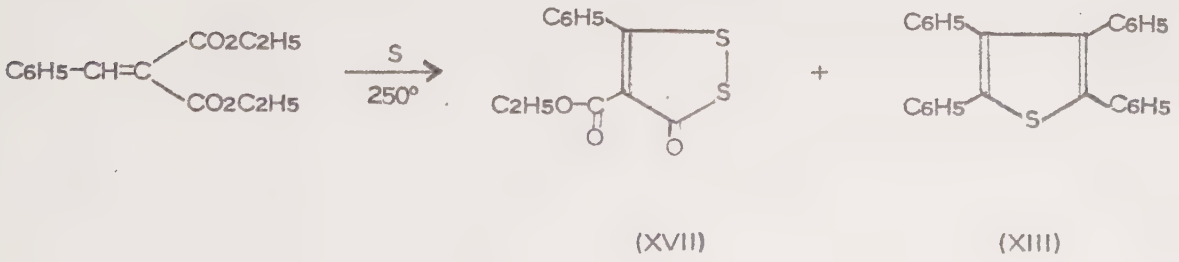
Dans certains cas, nous avons obtenu la phényl-5 dithiolone (XIV), dans d'autres essais, conduits apparemment dans des

conditions identiques, on obtient un mélange de méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiolone (XV), de phényl-5 dithiolone (XIV) et de cristaux blancs qui sont probablement du méthoxycarbonyl-2 triphényl-3,4,5 thiophène (XVI). Dans tous nos essais nous avons obtenu du tétraphénylthiophène (XIII).



5 - Action du soufre sur le benzalmalonate d'éthyle.

La réaction conduit à l'éthoxy-4 phényl-5 dithiolone (XVII) qui, traitée par le pentasulfure de phosphore conduit à l'éthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiolethione (XVIII), obtenue directement par ailleurs, par action du soufre sur l' α-méthylcinnamate d'éthyle. Cette dithiolone est ici encore accompagnée d'une certaine quantité de tétraphénylthiophène (XIII).



CONCLUSION.

Nous n'avons pu obtenir de dithiolone par action du soufre sur un cinnamate substitué en α de la fonction ester que dans trois des cas étudiés : R = C_6H_5, CO_2CH_3 ou $CO_2C_2H_5$. Dans les deux autres cas il n'y a pas formation de dithiolone : lorsque R=CH_3 on obtient une dithiolethione, lorsque R=C_2H_5, un dérivé thiophénique.

Par contre, les esters cinnamiques substitués sur le noyau benzénique en para nous ont donné les dithiolones attendues. C'est le cas des p-méthyl et p-chlorocinnamate d'éthyle.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au microscope de Kofler. L'éther de pétrole utilisé pour les chromatographies et les cristallisations distille entre 40 et 60°.

A - MODES OPERATOIRES GENERAUX.

Mode opératoire I - Action du soufre sur les esters cinnamiques.

On chauffe au bain métallique vers 250°, pendant 3 heures, un mélange de 20 g d'ester et de 20 g de soufre. On laisse refroidir jusqu'à 50° environ et l'on ajoute doucement 250 cm^3 d'acétone pour précipiter la majeure partie du soufre libre. Après un repos de 12 heures, on filtre, lave le résidu trois fois avec 50 cm^3 de benzène chaud et évapore le filtrat. L'huile restante est dissoute dans le minimum de benzène à la température du laboratoire et cette solution est déposée sur une colonne d'alumine de 1,20 m de long et de 2 cm de diamètre ; l'élution se fait à l'éther de pétrole.

Mode opératoire II - Passage de la dithiole-1,2 one-3 à la dithiole-1,2 thione-3.

Nous avons utilisé la technique décrite dans notre première partie (mode opératoire IV).

B - DETAILS EXPERIMENTAUX PARTICULIERS.

1. ACTION DU SOUFRE SUR LE p-CHLOROCINNAMATE D'ETHYLE.

1.1 - p-Chlorocinnamate d'éthyle (34).

Obtenu par condensation du p-chlorobenzaldéhyde (préparé à partir du toluène d'après (23) , sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium en poudre. Eb_{15} = 168°, Rdt = 60 °/₀.

1.2 - (Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire I).

Aiguilles blanches après purification sur noir animal et cristallisation dans l'alcool méthylique.

F = 96°. Rdt = 14 °/₀.

Analyse $C_9H_5OS_2Cl$:	Calc. °/₀	:	C	47,26	H	2,20
	Tr.	:		47,10		2,07.

Nous avions préparé ce produit par synthèse (1ère partie, 4.3).

1.3 - (Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire II).

Cristaux rouges, purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique 95 °/₀.

F = 136°. Rdt = 85 °/₀.

Analyse $C_9H_5S_3Cl$:	Calc. °/₀	:	C	44,16	H	2,06
	Tr.	:		43,96		2,07.

Ce composé est déjà décrit dans la première partie de ce travail (4.4).

2. ACTION DU SOUFRE SUR LE p-METHYLCINNAMATE D'ETHYLE.

2.1 - p-Méthylcinnamate d'éthyle.

Préparé par condensation du p-méthylbenzaldéhyde sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium en poudre (34). Eb_{15} = 156°, Rdt = 58 °/₀.

2.2 - (Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3 (Mode opératoire I).

Cristaux légèrement jaunes après cristallisations dans l'alcool éthylique et dans un mélange éther de pétrole-éther.

F = 105°. Rdt = 10 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	57,66	H	3,87
	Tr. :		57,61		3,75.

Nous avions préparé ce produit par synthèse (1ère partie, 5.3).

2.3 - (Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Mode opératoire II).

Cristaux jaune orangé après cristallisation dans un mélange éther de pétrole-éther.

F = 118°. Rdt = 80 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8S_3$:	Calc. °/₀ :	C	53,53	H	3,59
	Tr. :		53,56		3,78.

Nous avions déjà préparé ce produit dans la 1ère partie de ce travail (5.4).

3. ACTION DU SOUFRE SUR L'α-METHYLCINNAMATE DE METHYLE.

3.1 - α-méthylcinnamate de méthyle.

Préparé en 3 étapes à partir du benzaldéhyde en passant par les intermédiaires suivants :

- méthyl-2 phényl-1 butène-1 one-3 (7) : Eb_{15} = 133°, Rdt = 68 °/₀.
- acide α-méthylcinnamique (7) : F = 80°, Rdt = 72 °/₀.
- α-méthylcinnamate de méthyle (21) : Eb_{15} = 131°, F = 39°, Rdt = 70 °/₀.

3.2 - Méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IVa)
(Mode opératoire I).

Cristaux jaune orangé après cristallisations dans un mélange éther de pétrole-éther (45).

F = 98°. Rdt = 9 °/o.

Analyse $C_{11}H_8O_2S_3$	: Calc. °/o	: C	49,22	H	3,00
	Tr.	:	49,14		2,91.

4. ACTION DU SOUFRE SUR L' α-METHYLCINNAMATE D'ETHYLE.

4.1 - α-méthylcinnamate d'éthyle.

Obtenu par estérification de l'acide correspondant d'après (4). Eb_{15} = 150-152°, Rdt = 77°/o.

4.2 - Ethoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IVb)
(Mode opératoire I).

Cristaux rouge orangé après cristallisation dans un mélange éther de pétrole-éther.

F = 59°. Rdt = 15 °/o.

Analyse $C_{12}H_{10}O_2S_3$	: Calc. °/o	: C	51,03	H	3,56
	Tr.	:	50,93		3,79.

Ce composé avait été décrit comme étant une huile et aucune analyse n'avait été donnée (12).

5. ACTION DU SOUFRE SUR L' α-ETHYLCINNAMATE D'ETHYLE.

5.1 - α-éthylcinnamate d'éthyle.

Préparé en 3 étapes à partir du benzaldéhyde en passant par les intermédiaires suivants :
- éthyl-2 phényl-1 butène-1 one-3 (7) : Eb_{15} = 150°, Rdt = 65 °/o.
- acide α-éthylcinnamique (7) : F = 104°, Rdt = 58 °/o.
- α-éthylcinnamate d'éthyle (4) : Eb_{13} = 142-144°, Rdt = 72 °/o.

5.2 - (Phényl-2 thiényl)-3 carboxylate d'éthyle (VII)
(Mode opératoire I).

Au lieu de chromatographier le produit de la sulfuration, on le distille sous vide ; on obtient une huile jaune, $Eb_{0,1}$ = 103-

107°. Par un deuxième fractionnement on obtient un échantillon pour analyse.

$Eb_{0,2}$ = 110°. F = 32°. Rdt = 28 °/₀.

Analyse $C_{13}H_{12}O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	67,21	H	5,20
	Tr. :		67,23		5,26

5.3 - Acide phényl-2 thénoïque-3 (VIII).

On ajoute 1,12 g d'ester dissous dans 50 cm³ d'alcool, à 10 cm³ d'une solution alcoolique saturée de potasse. On chauffe au bain-marie pendant 1 heure et, après refroidissement on dilue la solution avec 100 cm³ d'eau froide. On lave à l'éther et acidifie la phase aqueuse. On obtient un solide qui cristallise dans l'acide acétique à 80 °/₀ sous forme de plaquettes blanches.

F = 233°. Rdt = 86 °/₀.

Analyse $C_{11}H_8O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	64,68	H	3,94
	Tr. :		64,56		4,01.

Anilide - Obtenu en utilisant la méthode générale décrite par (60). Après cristallisation dans l'alcool et dans un mélange éther de pétrole-éther :

F = 113°. Rdt = 90 °/₀.

Analyse $C_{17}H_{13}ONS$:	Calc. °/₀ :	C	73,08	H	4,69
	Tr. :		72,98		4,61.

5.4 - Phényl-2 thiophène (IX).

On mélange 3 g d'acide phényl-2 thénoïque-3 dissous dans 20 cm³ de quinoléine avec 1 g de chromite de cuivre. On chauffe à l'ébullition pendant 1 heure, laisse refroidir et ajoute doucement une solution diluée d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium et à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium. Par distillation on obtient une huile qui cristallise.

$Eb_{2,5}$ = 97°. F = 34°. Rdt = 70 °/₀.

Analyse $C_{10}H_8S$:	Calc. °/₀ :	C	74,96	H	5,03
	Tr. :		74,89		4,99.

Ce produit avait été obtenu notamment en sulfurant le phényl-4 butène-3 (14).

5.5 - Désulfuration et réduction de l'acide phényl-2 thénoïque-3.

A 4 g de cet acide dissous dans 200 cm^3 d'une solution de soude à 10 °/₀, on ajoute par petites portions 30 g d'alliage de Raney. Après une nuit d'agitation à la température ordinaire, on termine la réaction en chauffant 30 mn au bain-marie. On filtre, acidifie par l'acide chlorhydrique dilué, extrait à l'éther ; après séchage sur driérite on évapore l'éther. L'huile restante qui est l'acide benzyl-2 butyrique (X), est caractérisée par son anilide (36) que l'on cristallise dans l'alcool méthylique et un mélange éther de pétrole-éther. On obtient des cristaux blancs.

F = 90°. Rdt = 75 °/₀.

Analyse $C_{17}H_{19}ON$:	Calc. °/₀ :	C	80,57	H	7,56
	Tr. :		80,70		7,38.

6. ACTION DU SOUFRE SUR L' α-PHENYLCINNAMATE DE METHYLE.

6.1 - α-phénylcinnamate de méthyle.

Préparé à partir de l'acide α-phénylcinnamique (16) : Solide blanc F = 172°, Rdt = 55 °/₀.

Par estérification, on obtient des cristaux blancs (35) : F = 72-73°, Rdt = 71 °/₀.

6.2 - Réaction suivant le mode opératoire I.

Il a fallu chauffer 6 heures. Nous avons chromatographié les produits de la réaction sur une colonne d'alumine de 1,30 m de long et 2 cm de diamètre, l'opération a duré 2 jours et demi. Nous avons pu isoler 2 produits :

6.21 - du tétraphényl thiophène (XIII) apparaît au début de l'élution. On cristallise dans un mélange chloroforme-éther de pétrole : aiguilles blanches.

F = 184°. Rdt = 10 °/₀.

Analyse $C_{28}H_{20}S$:	Calc. °/₀ :	C	86,55	H	5,18
	Tr. :		86,28		5,27.

Son spectre infra-rouge est identique à celui d'un échantillon de tétraphénylthiophène préparé par une méthode décrite (74): chauffage vers 260° d'un poids égal d'acide phénylacétique et de soufre.

6.22 - La diphényl-4,5 dithiole-1,2 one-3 (XI) est isolée en fin d'élution. Par cristallisation dans l'alcool méthylique on obtient des cristaux jaune pâle.

F = 117°. Rdt = 14 °/₀.

Analyse $C_{15}H_{10}OS_2$:	Calc. °/₀ :	C	66,63	H	3,73
	Tr. :		66,67		3,79.

Nous avons préparé ce composé par synthèse (1ère partie 9.4).

6.3 - Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (XII) (Mode opératoire II).

Par cristallisation dans le benzène, on obtient des aiguilles rouge orangé.

F = 159°. Rdt = 86 °/₀.

Analyse $C_{15}H_{10}S_3$:	Calc. °/₀ :	C	62,89	H	3,51
	Tr. :		62,84		3,42.

Ce composé avait été préparé par divers auteurs (40, 47).

7. ACTION DU SOUFRE SUR LE BENZALMALONATE DE METHYLE.

7.1 - Benzalmalonate de méthyle.

Obtenu par condensation du benzaldéhyde sur le malonate de méthyle en présence de pipéridine (2) : Eb_{15} = 174-178°, Rdt = 86 °/₀.

7.2 - Sulfuration d'après le mode opératoire I.

La méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 attendue ne s'obtient pas toujours et il n'a pas été possible d'en donner une explication. Dans le cas le plus favorable, à partir de 23 g de benzalmalonate de méthyle, une lente élution par l'éther de pétrole nous a permis d'isoler un certain nombre de produits, la durée de cette chromatographie est de 4 jours. Par ordre d'élution on trouve :

7.21 - Du tétraphénylthiophène (XIII) (0,825 g), F = 184°. Nous n'avons observé aucun abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon préparé d'après (74). Les spectres infra-rouges sont identiques.

7.22 - Des cristaux blancs après cristallisations dans l'alcool éthylique (1,35 g), F = 136°.

Le spectre infra-rouge de ce produit indique une fonction ester.

Bien qu'il soit hasardeux de donner une formule pour ce composé, on pense que la plus probable est celle du méthoxycarbonyl-2 triphényl-3,4,5, thiophène ($C_{24}H_{18}O_2S$) (XVI).

Analyse $C_{24}H_{18}O_2S$:	Calc. °/₀ :	C	77,80	H	4,89
	Tr. :		77,00		4,88

7.23 - De la phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (XIV) identifiée par son spectre infra-rouge : (1,125 g), F = 117°.

7.24 - De la méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (XV) cristallisée dans un mélange éther de pétrole-éther. Cristaux jaunes,

F = 46°. Rdt = 4 °/₀.

Analyse $C_{11}H_8O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	52,36	H	3,19
	Tr. :		52,48		3,26.

7.3 - Méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IVa). (Mode opératoire II).

Nous avons obtenu ce composé avec un très mauvais rendement. Cristaux rouge orangé. F = 98°. Nous l'avons décrit dans la 2ème partie de ce travail (3.3).

8. ACTION DU SOUFRE SUR LE BENZALMALONATE D'ETHYLE.

8.1 - Benzalmalonate d'éthyle.

Obtenu par condensation du benzaldéhyde sur le malonate d'éthyle en présence de pipéridine (2). Eb_4 = 140-141°, Rdt = 80 °/₀.

8.2 - Sulfuration d'après le mode opératoire I.

8.21 - Les premières fractions du liquide élué permettent d'isoler du tétraphénylthiophène (XIII) identifié par son spectre infra-rouge. F = 184°, Rdt = 18 °/₀.

8.22 - En fin d'élution on obtient l'éthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3 (XVII) que l'on cristallise dans un mélange

éther de pétrole-éther. Cristaux jaunes.

F = 69°. Rdt = 9 °/₀.

Analyse $C_{12}H_{10}O_3S_2$:	Calc. °/₀ :	C	54,12	H	3,79
	Tr. :		54,19		3,79.

8.3 - Ethoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (IVb) (Mode opératoire II).

Cristaux rouge orangé. F = 59°, Rdt = 58 °/₀.

Le spectre infra-rouge est identique à celui de la dithiole-thione préparée par action du soufre sur l' α-méthylcinnamate d'éthyle (2e partie, 4.2).

* *
*

CONCLUSION GENERALE

Nous avons réalisé, en quatre étapes, la synthèse progressive de dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 5, 4 et 5 et à cycle condensé.

Les dithiolethiones substituées en 4 n'ont pas été préparées ; il faudrait, pour cela, connaître les esters β-thioaldéhydiques.

Ce travail a permis de préparer un certain nombre de composés nouveaux : esters β-thiocétoniques, disulfures comportant le groupe acétylbithio, dithiole-1,2 ones-3 et dithiole-1,2 thiones-3.

Si les dithiolethiones sont, aujourd'hui, facilement accessibles il n'en est pas de même des dithiolones ; la méthode que nous avons étudiée permet d'obtenir ces composés d'une manière assez générale. Elle est bien adaptée à la préparation des dithiolones substituées par des radicaux aliphatiques.

Nous avons étudié, pour terminer ce travail, l'action du soufre sur quelques esters cinnamiques substitués. Il ne nous a pas été possible d'obtenir par cette voie de dithiolones comportant un substituant aliphatique en 4.

* *
*

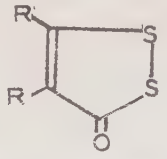
ANNEXE

1. SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES DITHIOLONES DANS L'U.V.

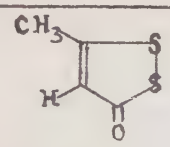
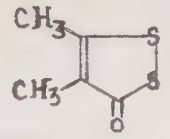
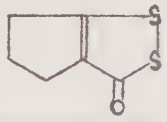
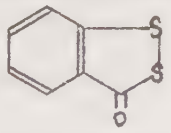
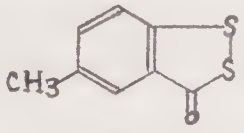
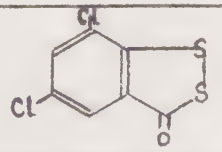
Nous avons étudié le spectre d'absorption dans l'U.V. entre 2200 et 3600 Å de 15 dithiolones.

Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil enregistreur BECKMANN, modèle DK-1, sauf pour la diméthyl-4,5 dithiolone dont le spectre a été déterminé avec un spectrophotomètre UNICAM SP 500. Les solutions sont préparées dans l'alcool.

L'allure générale des spectres permet de classer les composés étudiés en quatre groupes. Les longueurs d'ondes des maxima d'absorption et les coefficients molaires d'extinction sont indiqués dans les tableaux suivants:



	R	R'	N° du Spectre	λ max. - Å (ϵ)- l.cm^{-1}.molg.$^{-1}$	λ max. - Å (ϵ)- l.cm^{-1}.molg.$^{-1}$
GROUPE I	C_6H_5	H	I	2841 (15.000)	épaulement ~ 3350
	p-Cl-C_6H_4	H	II	2899 (18.000)	épaulement ~ 3350
	p-CH_3-C_6H_4	H	III	2965 (18.000)	épaulement ~ 3384
	p-CH_3O-C_6H_4	H	IV	3174 (22.500)	

GROUPE II	C_6H_5	CH_3	V	2658 (11.000)	3181 (6500)
	C_6H_5	C_2H_5	VI	2625 (9.500)	3167 (6000)
	C_6H_5	CO_2CH_3	VII	2788 (9.500)	3325 (7000)
	C_6H_5	$CO_2C_2H_5$	VIII	2782 (9.000)	3266 (5000)
	C_6H_5	C_6H_5	IX	2821 (7.000)	3325 (7500)
GROUPE III			X	2350 (4.500)	3076 (6.000)
				2370 (4.500)	3010 (6.000)
			XI	2448 (4.500)	3083 (7.000)
GROUPE IV			XII	2389 (21.000)	3534 (4.000)
			XIII	2396 (18.500)	3547 (3.000)
			XIV	2435 (20.000)	3600

1.1 -Dithiolones substituées en 5 par un radical aromatique. (Groupe I).

Les spectres de ces composés présentent un seul maximum d'absorption entre 2850 Å et 3150 Å, avec un coefficient molaire d'extinction élevé (15 à 20 000). Les 3 premiers comportent de plus un épaulement vers 3200-3300 Å. Cet épaulement est d'autant moins net que la longueur d'onde du maximum d'absorption est plus élevé. Dans le dernier spectre, pour lequel $\lambda_{max.}$ = 3174 Å, il a disparu. La position du maximum d'absorption correspond à celle qui est attendue pour une cétone α , β -éthylénique substituée en β par un radical aromatique : pour la benzylidène acétone $\lambda_{max.}$ = 2860 Å, ϵ = 25 000

L'introduction en para du noyau aromatique d'un chlore, d'un méthyle, et surtout d'un méthoxyle se traduit comme il est normal, par un déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

1.2 -Dithiolones substituées en 5 par un groupe phényle et en 4 par un substituant variable (groupe II).

Les spectres de ces composés comportent deux maxima d'absorption bien définis.

Le premier se trouve entre 2600 et 2800 Å ; il correspond au maximum situé à 2841 Å dans le spectre de la phényl-5 dithiole-1,2 one-3. On constate que l'introduction d'un substituant en 4 dans ce dernier composé entraîne un déplacement du maximum d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes et une diminution du coefficient molaire d'exinction, cet effet est peut-être dû à l'empêchement stérique.

Le second maximum a une position relativement stable entre 3200 et 3300 Å ($\epsilon \sim 6000$). Il correspond à l'épaulement observé dans les spectres du groupe I. Le déplacement vers les faibles longueurs d'ondes du maximum principal permet d'observer ici un maximum secondaire séparé.

1.3 - Dithiolones substituées par des radicaux aliphatiques et dithiolones à cycle aliphatique condensé (Groupe III).

Les spectres de ces composés comportent deux maxima d'absorption bien définis.

Le maximum principal est situé à 3000-3100 Å ($\epsilon \sim 6500$). On peut le comparer, tant en ce qui concerne la position que le coefficient molaire d'extinction, au maximum secondaire des composés du groupe II.

Le maximum secondaire est situé vers 2400 Å ($\epsilon \sim 5000$) dans la région normalement attendue pour une cétone aliphatique α , β - éthylénique.

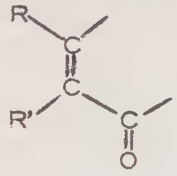
1.4 - Dithiolones à cycle aromatique condensé (Groupe IV).

Les spectres de ce groupe sont caractérisés par un maximum principal à 2400 Å (ϵ = 20 000) ; on peut le rapprocher de celui de l'acétophénone ($\lambda_{max.}$ = 2415 Å, ϵ = 16250).

Le maximum secondaire est nettement déplacé vers les grandes longueurs d'ondes ($\lambda_{max.}$ = 3500-3600 Å, ϵ = 4000) et cette particularité différencie ce dernier groupe des trois premiers.

Bien que le nombre des exemples étudiés soit restreint, on peut admettre que dans la zone 2200-3600 Å, le spectre d'absorption des dithiolones comporte deux bandes.

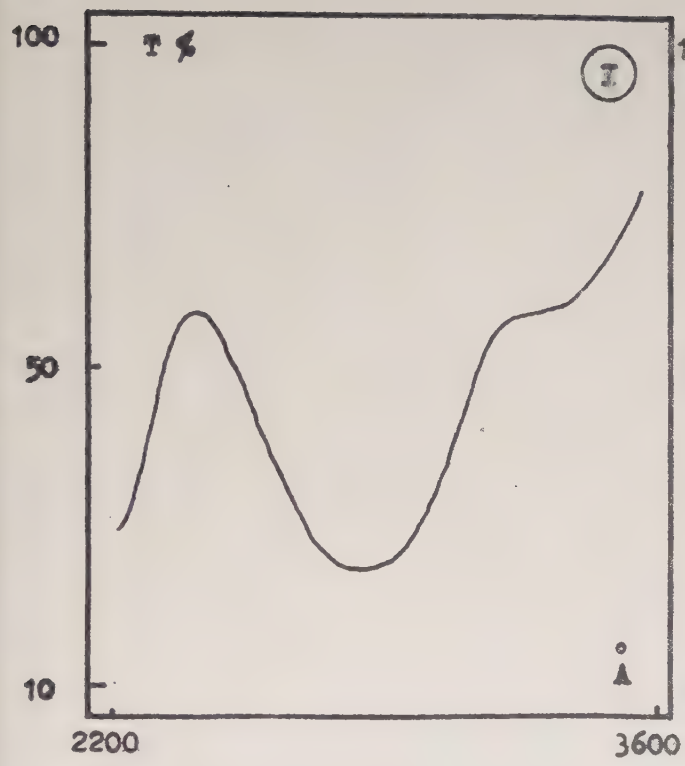
La première se trouve à peu près à la position attendue pour la cétone correspondante. On l'attribue au chromophore:

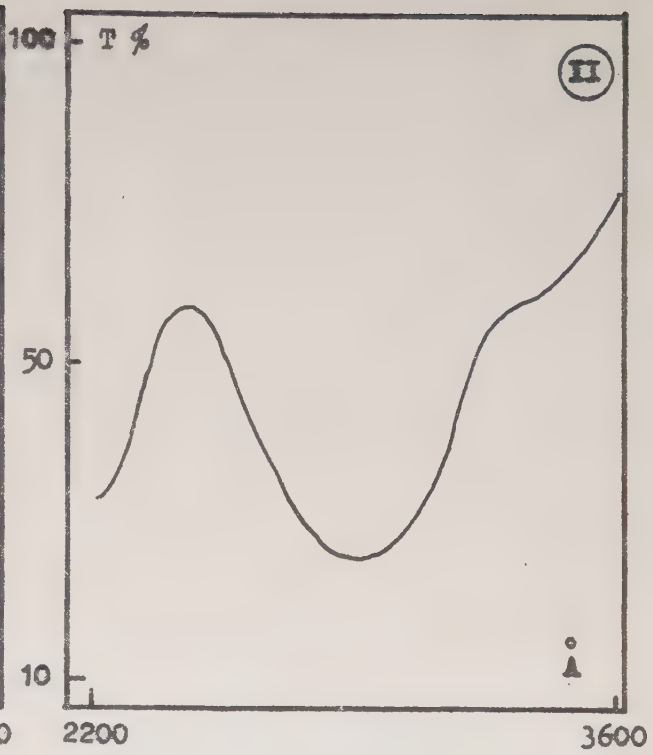


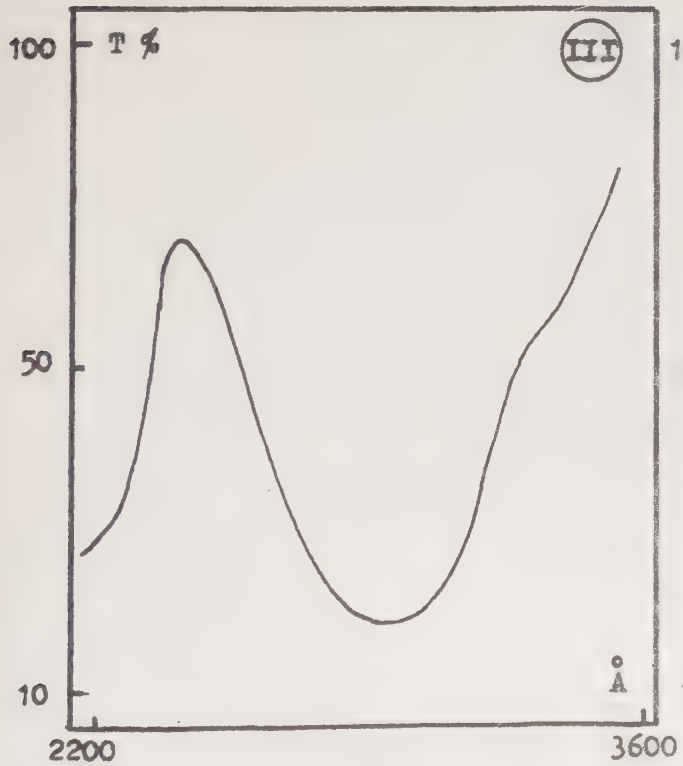
La seconde est sans doute une bande benzénoïde due à l'hétérocycle, située normalement à 3000-3300 Å, et déplacée à 3500-3600 Å lorsque le noyau dithiole est condensé avec un cycle benzénique.

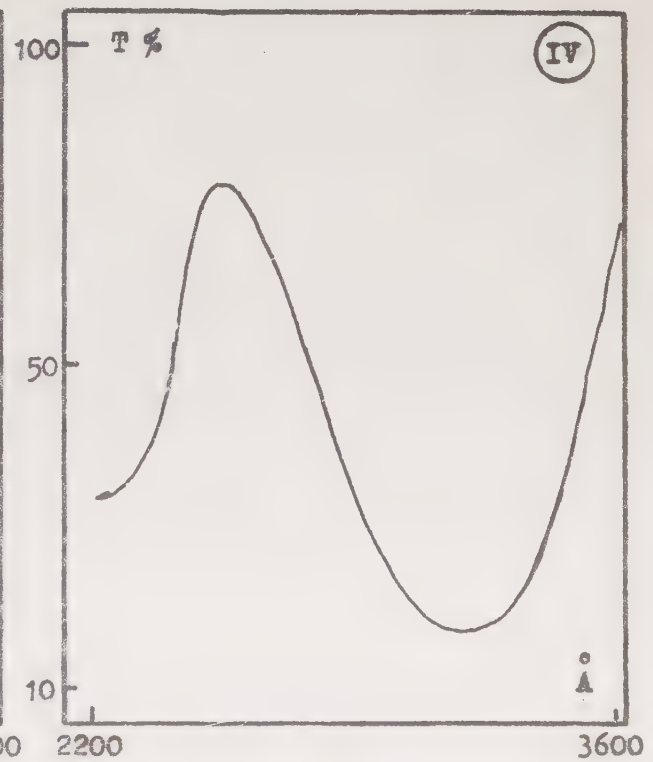
* *

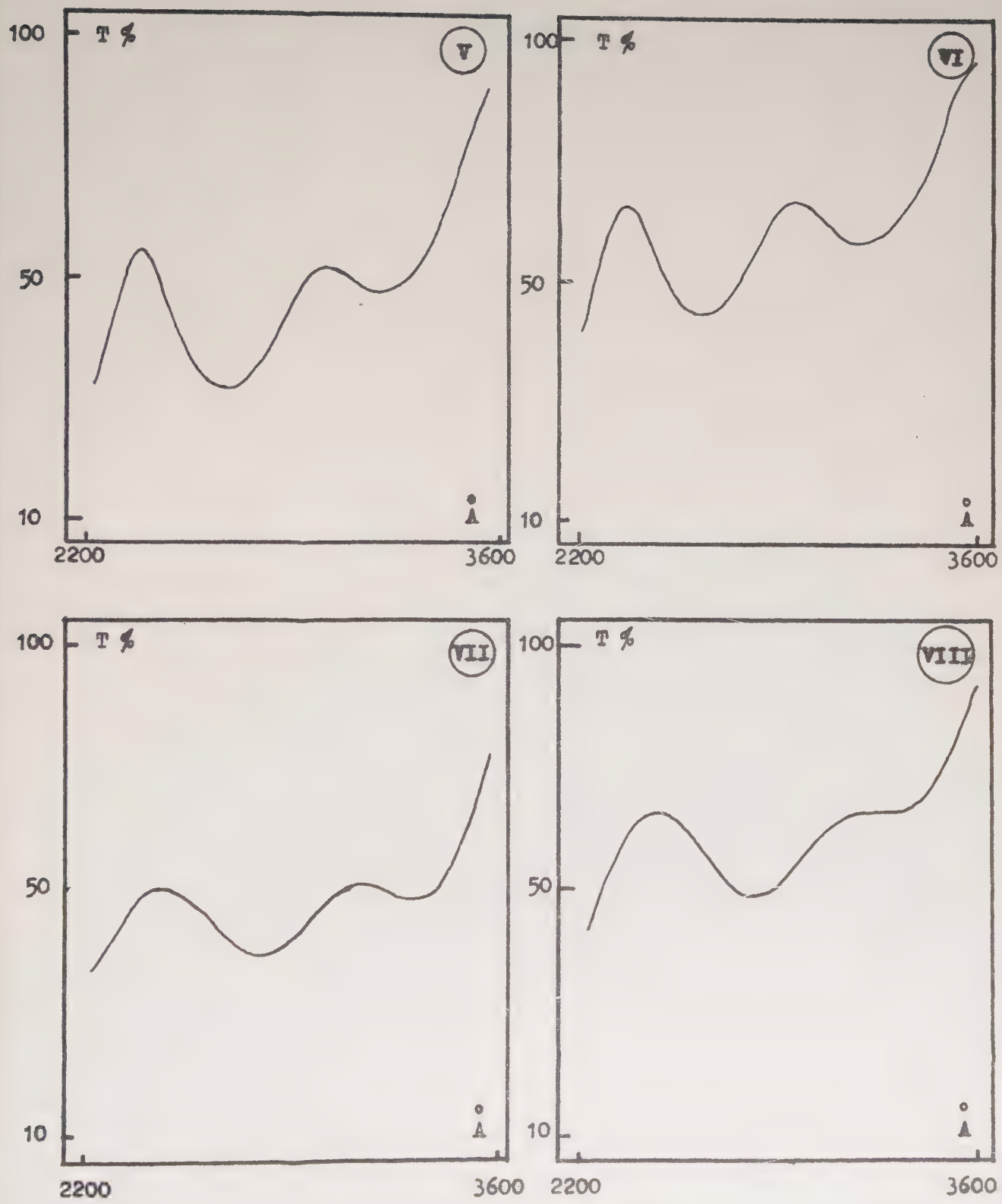
*

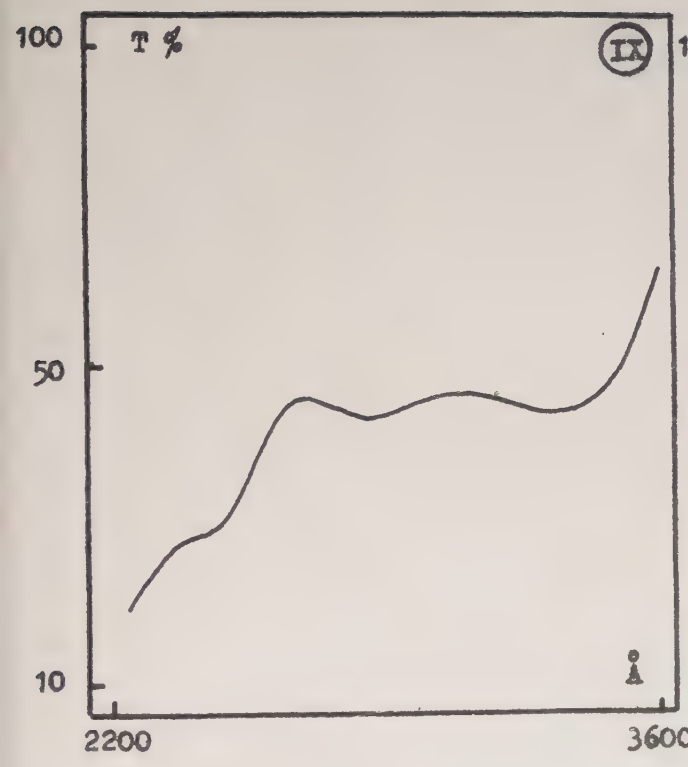

100
T %
I
50
10
Å
2200
3600

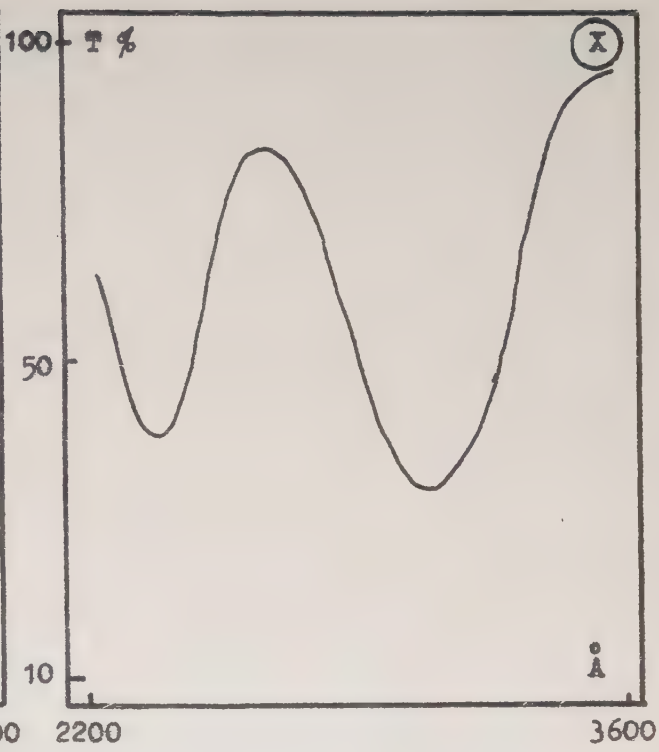

100
T %
II
50
10
Å
2200
3600

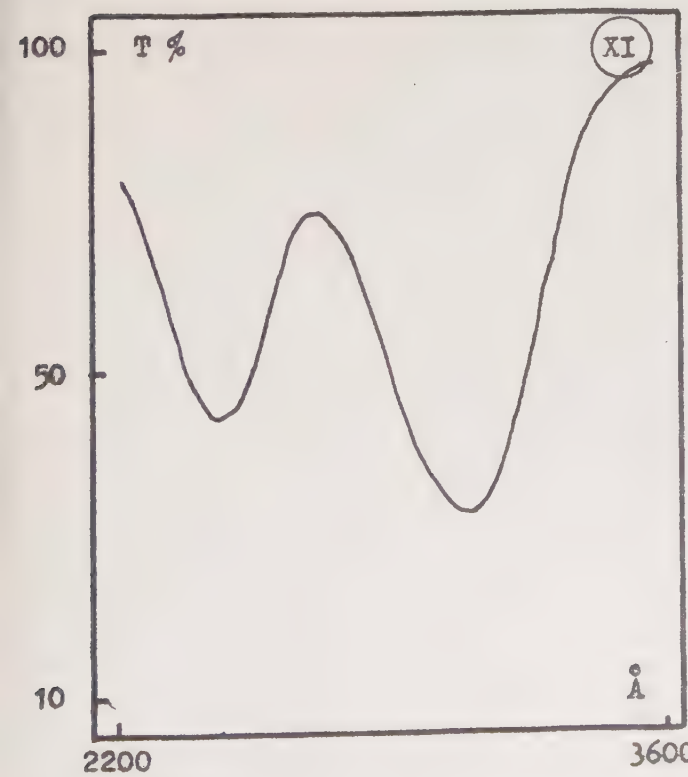

100
T %
III
50
10
Å
2200
3600

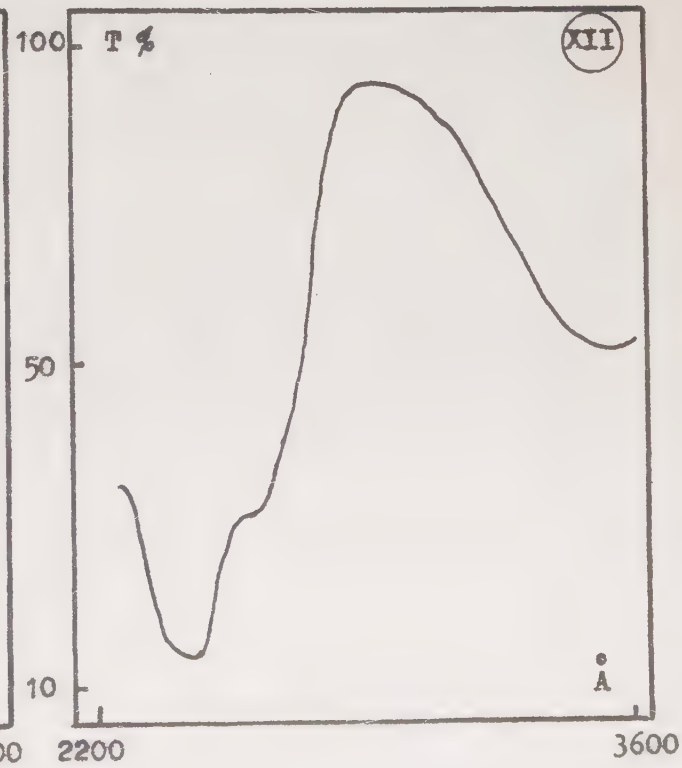

100
T %
IV
50
10
Å
2200
3600

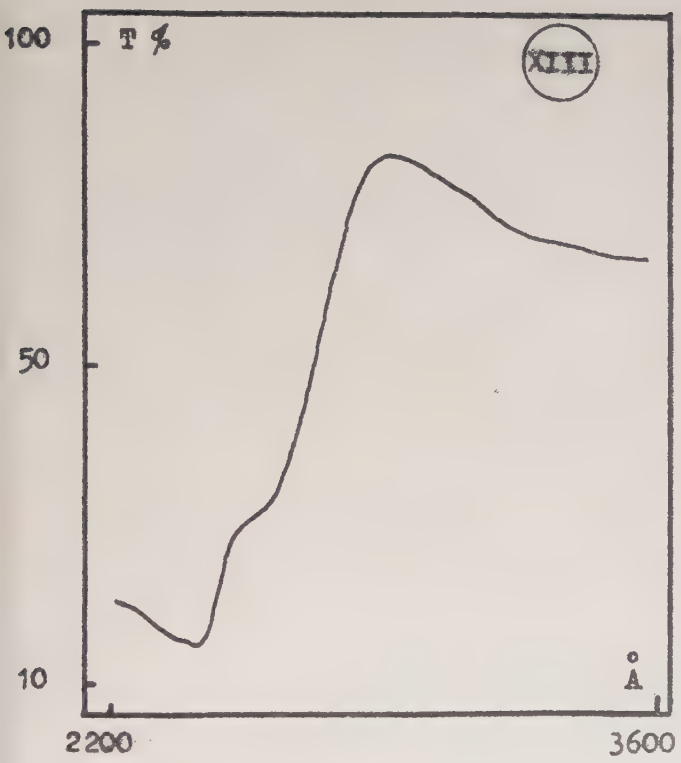

100
T %
V
50
10
Å
2200
3600
100
T %
VI
50
10
Å
2200
3600
100
T %
VII
50
10
Å
2200
3600
100
T %
VIII
50
10
Å
2200
3600

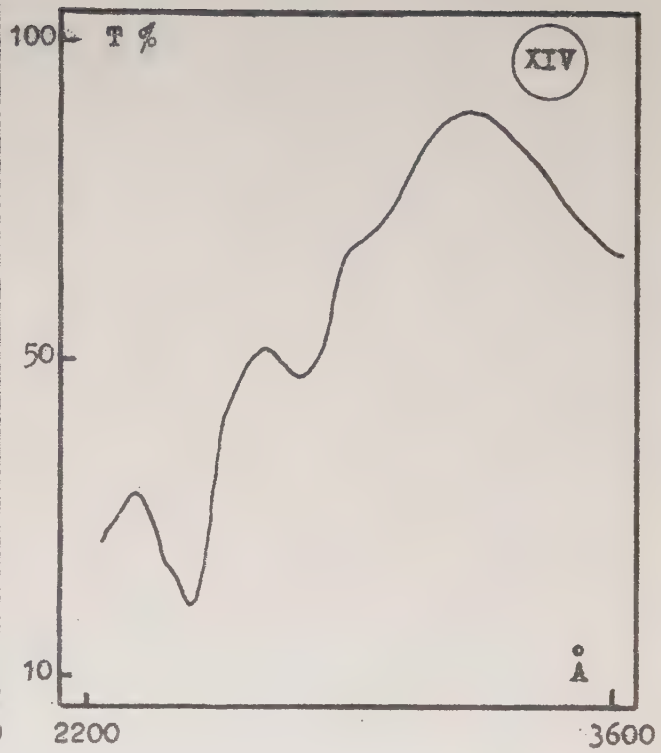

100
T %
IX
50
10
Å
2200
3600


100
T %
X
50
10
Å
2200
3600


100
T %
XI
50
10
Å
2200
3600


100
T %
XII
50
10
Å
2200
3600


100
T %
XIII
50
10
Å
2200
3600


100
T %
XIV
50
10
Å
2200
3600

* *

*

2. SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES DITHIOLONES DANS L'INFRA-ROUGE.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER-21, avec un prisme en chlorure de sodium. Pour les solides, l'échantillon est dispersé dans du bromure de potassium, et le mélange obtenu comprimé à la presse.

Nous avons déterminé les spectres de 15 dithiolones. Ils présentent tous une bande d'absorption intense, qu'il est possible d'attribuer au carbonyle, vers 1650 cm^{-1}. On retrouve, ici encore, une différence entre les dithiolones à cycle aromatique condensé, pour lesquelles la bande $\geq CO$ sort à un nombre d'ondes légèrement plus élevé (1665-1680 cm^{-1}) que pour les autres composés étudiés (1640-1670 cm^{-1}). Dans tous les cas, cette bande disparait dans les spectres des dithiolethiones.

Les nombres d'ondes attribués à la bande $\geq CO$ dans les divers spectres sont indiqués dans le tableau suivant :

Dithiolone	N ($\geq C=O$)
Méthyl-5	1665
Diméthyl-4,5	1655
Dihydro-5,6 4H-cyclopenta-	1665
Phényl-5	1655
p-Tolyl-5	1655
p-Chlorophényl-5	1670
p-Méthoxyphényl-5	1640
Méthyl-4 phényl-5	1645
Ethyl-4 phényl-5	1660
Diphényl-4,5	1655
Méthoxycarbonyl-4 phényl-5	1645
Ethoxycarbonyl-4 phényl-5	1645
Benzo-	1665
Méthyl-5 benzo-	1680
Dichloro-5,7 benzo-	1680

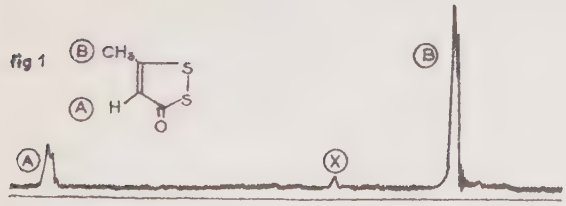
* *

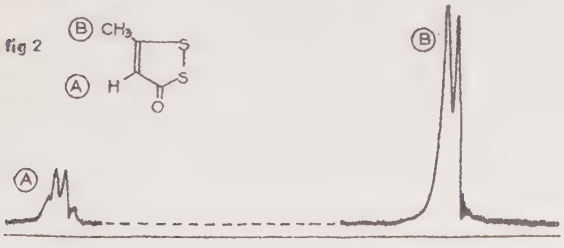
*

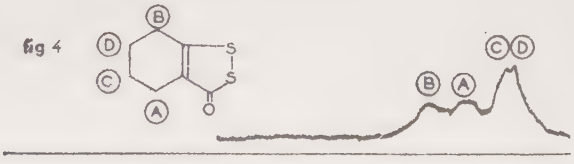
3. SPECTRES DE R.M.N. DE TROIS DITHIOLONES.

Trois des dithiolones que nous avons obtenues sont des liquides jaune clair. Il s'agit de la méthyl-5 de la diméthyl-4,5 et de la tétrahydrobenzodithiole-1,2 one-3. M. BRAILLON a bien voulu déterminer leur spectre de résonance magnétique nucléaire. Nous reproduisons ci-dessous ses conclusions.

La structure de trois dithiole-1,2 ones-3 qui sont liquides est confirmée par la résonance magnétique nucléaire de leurs hydrogènes. Leur spectre a été enregistré à 30 MHz au moyen d'un spectromètre Varian haute résolution muni d'un super-stabilisateur. La position des raies a été déterminée en enregistrant à la suite l'un de l'autre, par échange des échantillons, le spectre étudié et deux satellites de modulation basse fréquence de la raie du benzène. Les valeurs des déplacements chimiques sont données en parties par million (ppm) par rapport au benzène qui joue le rôle de référence externe. Elles augmentent de gauche à droite sur les figures 1 à 4 dans le sens des champs magnétiques croissants, la fréquence de résonance restant fixe.







Le spectre de la méthyl-5 dithiole-1,2 one-3 se compose de deux raies A et B, d'intensités relatives 1 et 3, la raie X étant due à une impureté qu'il a été impossible d'éliminer (fig.1).

La raie A correspond donc à l'hydrogène du cycle et la raie B aux 3 hydrogènes du groupe méthyle. Les déplacements chimiques sont :

$$\delta_A = 0,29 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad \delta_B = 4,16 \text{ ppm.}$$

Examinées à une résolution supérieure (fig.2), la raie A se décompose en 4 raies d'intensités relatives 1, 3, 3, 1 et la raie B en 2 raies d'intensités égales. Cette structure est due à l'interaction spin-spin indirecte entre les positions A et B. L'écart entre les composantes de ces deux multiplets, mesure du couplage transmis à travers 4 liaisons, est J = 2,9 Hz et on peut rapprocher cette valeur de celles que l'on observe dans les composés aromatiques.

Les deux raies d'égale intensité qui constituent le spectre de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 one-3 (fig.3) ont été respectivement attribuées aux hydrogènes des groupes méthyle en 4 et méthyle en 5 par comparaison avec le spectre précédent. Les déplacements chimiques correspondants sont :

$$\delta_A = 4,73 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad \delta_B = 4,23 \text{ ppm.}$$

Pour la tétrahydrobenzodithiole-1,2 one-3 (fig.4) les 4 raies d'égale intensité correspondant aux 4 groupes méthylènes sont décomposées par interaction spin-spin en multiplets non résolus. L'attribution de ces multiplets aux méthylènes qui les produisent a été faite par comparaison avec les 2 spectres précédents et n'est pas certaine. La valeur approximative des déplacements chimiques correspondants est :

$$\delta_A = 4,28 \text{ ppm}, \quad \delta_B = 3,87 \text{ ppm}, \quad \delta_C = 4,69 \text{ ppm et} \quad \delta_D = 4,75 \text{ ppm.}$$

* *

*

BIBLIOGRAPHIE

1 C.F.H. ALLEN et D.D. MACKAY, Org. Synth., Coll. vol. II, p.580.

2 C.F.H. ALLEN et F.W. SPANGLER, Org. Synth., 25, p. 42.

3 E.R. ATKINSON et P.B. MITTON, J.amer,chem.Soc., 1947, 69, 3142.

4 V. AUWERS, Ann.Chem., 1917, 413, 266.

5 E. BAUMANN et E. FROMM, Ber., 1897, 30, 110.

6 P. BILLON, Ann.Chim., 1926, 7, 380.

7 M.T. BOGERT et D. DAVISON, J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 336.

8 H. BOHME et M. CLEMENT, Ann.Chem., 1952, 576, 61.

9 H. BOHME, H.W. GOUBEAUD et H.D. STACHEL, Ber., 1959, 92, 1362.

10 W.A. BONNER, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 4270.

11 B. BOTTCHER et F. BAUER, Ann.Chem., 1950, 568, 227.

12 B. BOTTCHER et F. BAUER, Ber., 1951, 84, 458.

13 B. BOTTCHER et A. LUTTRINGHAUS, Ann.Chem., 1947, 557, 89.

14 A.S. BROUN et M.G. VORONKOV, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1948, 59, 1293.

15 A.S. BROUN, M.G. VORONKOV et K.P. KATKOVA, Zh.Obshch.Khim., 1949, 19, 1144.

16 R.E. BUCKLES et E.A. HAUSMAN, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 415.

17 H. BURTON et C.K. INGOLD, J.chem.Soc., 1928, 920.

18 K. CHANDRA, N.K. CHAKRABARTY et S.K. MITRA, J.indian chem.Soc., 1942, 19, 139.

19 E.W. McCLELLAND, L.A. WARREN et J.H. JACKSON, J.chem.Soc., 1929, 1585.

20 B. DORSCH et S.M. McELVAIN, J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 2960.

21 L. EDELEANU, Ber., 1887, 20, 619.

22 E.K. ELLINGBOE, Org.Synth., 31, p. 105.

23 W.L. McEWEN, Org.Synth., Coll.vol. II, p. 133.

24 E.K. FIELDS, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 4255.

25 K. FOLKERS et H. ADKINS, J.amer.chem.Soc., 1931, 53, 1416.

26 M.P. FREUDLER, Bull.Soc.chim., 1911, 606.

27 L. GATTERMANN, Ber., 1899, 32, 1149.

28 O. GAUDIN et N. LOZAC'H, C.R.Acad.Sci., 1947, 224, 577.

29 O. GAUDIN et R. POTTIER, C.R.Acad.Sci., 1947, 224, 479.

30 HOUBEN WEYL, Methoden der Organischen Chemie, 4e édition, Georg THIEME, Stuttgart, 1955, 9, p. 53.

31 E. HOPE et W.H. PERKIN, J.chem.Soc., 1909, 2045.

32 B.W. HOWK et S.M. McELVAIN, J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 286.

33 M. McKIBBEN et E.W. McCLELLAND, J.chem.Soc., 1923, 170.

34 K. KINDLER, Ann.chem., 1927, 452, 115.

35 C.F. KOELSCH et P.R. JOHNSON, J.amer.chem.Soc., 1943, 65, 566.

36 R. KUHN et S. ISHIKAWA, Ber., 1931, 64, 2347.

37 L. LEGRAND, Thèse Caen, 1957.

38 L. LEGRAND, Bull.Soc.chim., 1959, 1599.

39 L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1955, 79.

40 L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1956, 1130.

41 L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1959, 1686.

42 L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1953, 327.

43 N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1949, 840.

44 N. LOZAC'H, Record of Chemical Progress, Détroit U.S.A., 1959, 20, 23.

45 N. LOZAC'H et Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim., 1950, 1243.

46 N. LOZAC'H et Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim., 1959, 1389.

47 A. LUTTRINGHAUSS, H.B. KONIG et B. BOTTCHER, Ann.Chem., 1947, 560, 210.

48 F.G. MANN et J.H. TURNBULL, J.chem.Soc., 1951, 753.

49 A. MANNESSIER, Gazz.chim.ital., 1916, 46, 231.

50 C.S. MARVEL et G.S. HIERS, Org.Synth., Coll. vol. I, p. 327.

51 F. MAYER, W. SCHAFER et J. ROSENBACH, Arch.Pharm., 1929, 267, 571.

52 S.K. MITRA, J.indian chem. Soc., 1933, 10, 71.

53 S.K. MITRA, J.indian chem. Soc., 1938, 15, 34.

54 S.K. MITRA, J.indian chem. Soc., 1938, 15, 205.

55 P.S. PINKNEY, Org.Synth., Coll. vol. II, p. 116.

56 C. QUILLIEN, D.E.S., Caen, 1959.

57 Z. REYES et R.M. SILVERSTEIN, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 6367.

58 H. SCHEIBLER et W. BUBE, Ber., 1915, 48, 1445.

59 J. SCHMITT et A. LESPAGNOL, C.R.Acad.Sci., 1950, 230, 1774.

60 R.L. SHRINER et R.C. FUSON, The Systematif Identification of Organic Compounds, 3e Edition, CHAPMAN et HALL, London, 1948, p. 158.

61 H.R. SNYDER, L.A. BROOKS et S.H. SHAPIRO, Org.Synth., Coll. vol. II, p. 531.

62 S. SMILES et E.W. McCLELLAND, J.chem.Soc., 1922, 86.

63 R.S. SPINDT, D.R. STEYENS et W.E. BALDWIN, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 3693.

64 J.M. STALEY et A.C. ADAMS, Org.Synth., 37, p. 32.

65 D.S. TARBELL et M.A. McCALL, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 48.

66 J. TESTE et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1954, 492.

67 J. TESTE et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1955, 437.

68 A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim., 1959, 1398.

69 VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3e Edition, LONGMANS, London, 1956, p. 500.

70 M.G. VORONKOV, A.S. BROUN et G.B. KARPENKO, Zh.Obshch.Khim., 1949, 19, 1144.

71 A. WAHL et C. SILBERZWEIG, Bull.Soc.chim., 1912, 27.

72 W.H. WALLINGFORD, A.D. HOMEYER et D.M. JONES, J.amer.chem.Soc., 1941, 63, 2252.

73 F. WESSELY et A. SEIGEL, Monatsh.Chem., 1951, 82, 607.

74 J.H. ZIEGLER, Ber., 1890, 23, 2472.

INDEX

		Page	§
$C_4H_4OS_2$	Méthyl-5 dithiole-1,2 one-3	13	1.3
$C_4H_4S_3$	Méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	13	1.4
$C_5H_6OS_2$	Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 one-3	14	2.3
$C_5H_6S_3$	Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	15	2.4
$C_6H_6OS_2$	Dihydro-5,6 4H-cyclopentadithiole-1,2 one-3	23	10.3
$C_6H_6S_3$	Dihydro-5,6 4H-cyclopentadihtiole-1,2 thione-3	24	10.4
$C_6H_{10}O_2S$	Thioacétylacétate d'éthyle	13	1.1
$C_7H_2OS_2Cl_2$	Dichloro-5,7 benzodithiole-1,2 one-3	29	14.3
$C_7H_2S_3Cl_2$	Dichloro-5,7 benzodithiole-1,2 thione-3	29	14.4
$C_7H_4OS_2$	Benzodithiole-1,2 one-3	25	12.3
$C_7H_4S_3$	Benzodithiole-1,2 thione-3	26	12.4
$C_7H_8OS_2$	Tétrahydrobenzodithiole-1,2 one-3	24	11.3
$C_7H_8S_3$	Tétrahydrobenzodithiole-1,2 thione-3	25	11.4
$C_7H_{12}O_2S$	Thioacétyl-2 propionate d'éthyle	14	2.1
$C_8H_6OS_2$	Méthyl-5 benzodithiole-1,2 one-3	27	13.3
$C_8H_6O_2SCl_2$	Dichloro-3,5 mercapto-2 benzoate de méthyle	27	14.1
$C_8H_6S_3$	Méthyl-5 benzodithiole-1,2 thione-3	27	13.4
$C_8H_8O_2S$	Mercapto-2 benzoate de méthyle	25	12.1
$C_8H_{12}O_2S$	Cyclopentanethione-2 carboxylate d'éthyle	23	10.1
$C_8H_{12}O_3S_2$	Acétylbithio-3 crotonate d'éthyle	13	1.2
$C_9H_5OS_2Cl$	(Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3	17 37	4.3 1.2

$C_9H_5S_3Cl$	(Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	17 37	4.4 1.3
$C_9H_6OS_2$	Phényl-5 dithiole-1,2 one-3	16 43	3.3 7.23
$C_9H_6S_3$	Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	16	3.4
$C_9H_{10}O_2S$	Mercapto-2 méthyl-5 benzoate de méthyle	26	13.1
$C_9H_{14}O_2S$	Cyclohexanethione-2 carboxylate d'éthyle	24	11.1
$C_9H_{14}O_3S_2$	Acétylbithio-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle	14	2.2
$C_{10}H_8OS_2$	(Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3	18 38	5.3 2.2
$C_{10}H_8OS_2$	Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3	20	7.3
$C_{10}H_8OS_3$	(Méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	19	6.4
$C_{10}H_8O_2S_2$	(Méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 one-3	19	6.3
$C_{10}H_8O_3S_2Cl_2$	Acétylbithio-2 dichloro-3,5 benzoate de méthyle	28	14.2
$C_{10}H_8S$	Phényl-2 thiophène	40	5.4
$C_{10}H_8S_3$	(Méthyl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18 38	5.4 2.3
	Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	20	7.4
$C_{10}H_{10}O_3S_2$	Acétylbithio-2 benzoate de méthyle	25	12.2
$C_{10}H_{14}O_3S_2$	Acétylbithio-2 cyclopentène-1 carboxylate d'éthyle	23	10.2
$C_{11}H_8O_2S$	Acide phényl-2 thénoïque-3	40	5.3
$C_{11}H_8O_2S_3$	Méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	39 43	3.2 7.3
$C_{11}H_8O_3S_2$	Méthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3	43	7.24
$C_{11}H_{10}OS_2$	Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3	21	8.3
$C_{11}H_{10}S_3$	Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	21	8.4
$C_{11}H_{11}O_2SCl$	(Chloro-4 phényl)-5 thioxo-3 propionate d'éthyle	16	4.1

$C_{11}H_{12}O_2S$	Thiobenzoylacétate d'éthyle	15	3.1
$C_{11}H_{12}O_3S_2$	Acétylbithio-2 méthyl-5 benzoate de méthyle	27	13.2
$C_{11}H_{16}O_3S_2$	Acétylbithio-2 cyclohexène-1 carboxylate d'éthyle	24	11.2
$C_{12}H_{10}O_2S_3$	Ethoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	39 44	4.2 8.3
$C_{12}H_{10}O_3S_2$	Ethoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3	43	8.22
$C_{12}H_{14}O_2S$	(Méthyl-4 phényl)-3 thioxo-3 propionate d'éthyle	17	5.1
	Méthyl-2 phényl-3 thioxo-3 propionate d'éthyle	19	7.1
$C_{12}H_{14}O_3S$	(Méthoxy-4 phényl)-3 thioxo-3 propionate d'éthyle	18	6.1
$C_{13}H_{12}O_2S$	(Phényl-2 thiényl)-3 carboxylate d'éthyle	39	5.2
$C_{13}H_{13}O_3S_2Cl$	Acétylbithio-3 (chloro-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle	16	4.2
$C_{13}H_{14}O_3S_2$	Acétylbithio-3 phényl-3 acrylate d'éthyle	15	3.2
$C_{13}H_{16}O_2S$	Ethyl-2 phényl-3 thioxo-3 propionate d'éthyle	20	8.1
$C_{14}H_{14}O_6N_2S$	Dinitro-2,4 phénylthio-2 cyclopentane carboxylate d'éthyle	23	10.1
$C_{14}H_{16}O_3S_2$	Acétylbithio-3(méthyl-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle	18	5.2
	Acétylbithio-3 méthyl-2 phényl-3 acrylate d'éthyle	20	7.2
$C_{14}H_{16}O_4S_2$	Acétylbithio-3(méthoxy-4 phényl)-3 acrylate d'éthyle	18	6.2
$C_{15}H_{10}OS_2$	Diphényl-4,5 dithiole-1,2 one-3	22 42	9.3 6.22
$C_{15}H_{10}S_3$	Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	22 42	9.4 6.3
$C_{15}H_{10}O_4S_2Cl_4$	O,O'-bithiobis(dichloro-4,6 benzoate de méthyle)	28	14.2
$C_{17}H_{13}ONS$	Anilide de l'acide phényl-2 thénoïque-3	40	5.3
$C_{17}H_{16}O_2S$	Diphényl-2,3 thioxo-3 propionate d'éthyle	22	9.1
$C_{17}H_{19}ON$	Anilide de l'acide benzyl-2 butyrique	41	5.5
$C_{19}H_{18}O_3S_2$	Acétylbithio-3 diphényl-2,3 acrylate d'éthyle	22	9.2
$C_{24}H_{18}O_2S$	Méthoxycarbonyl-2 triphényl-3,4,5 thiophène	43	7.22

VU
Le Président du Jury,

N.LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N.LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE